

Zur Stabilisierung von Tritylionen durch acide Medien und ihre Wechselwirkungen mit Donatoren und gerichteten Phasen

Den naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen - Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Albert Hammerschmidt
aus Speichersdorf

1984



ZUR STABILISIERUNG VON TRITYLIONEN DURCH ACIDE MEDIEN
UND IHRE WECHSELWIRKUNGEN MIT DONATOREN UND GERICHTETEN PHASEN

Den naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Albert Hammerschmidt
aus Speichersdorf

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung:

24. Februar 1984

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. K. Jakobs

Erstberichterstatte

:

Prof. Dr. F. L. Dickert

Zweitberichterstatte

:

Prof. Dr. Geibel

"Forschen heißt zu sehen, was andere auch gesehen, jedoch
dabei zu denken, was noch kein anderer gedacht."

Albert Szent-György



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546217_0006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1982 bis Januar 1984 am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. W. Jaenicke für die freundliche Aufnahme in das Institut für Physikalische und Theoretische Chemie I der Universität Erlangen.

Für die Themenstellung und für viele anregende Diskussionen und Ratschläge, die weit über das übliche Maß hinausgingen, bin ich Herrn Prof. Dr. F. L. Dickert zu herzlichem Dank verpflichtet.

Frau Dipl. Chem. J. Roth möchte ich für ihre tatkräftige Hilfe danken, die viel zum Gelingen der Arbeit beitrug.

Herrn Dr. (in spe) H. Fackler danke ich für seine Hilfsbereitschaft bei Computerfragen.

Herrn Prof. H.-J. Freund möchte ich für seine Hilfestellung bei einer Frage zur optischen Spektroskopie danken.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	<u>Einleitung und Problemstellung</u>	5
2.	<u>Thermodynamische Untersuchungen zur Stabilisie- rung von Carbeniumionen</u>	8
2.1.	Leitfähigkeitsmessungen - Definitionen und Grundlagen.....	8
2.2.1	Leitfähigkeitsmessungen an Trityl- und Monome- thoxitrityltrifluoracetat unter Säurezugabe.....	12
2.2.2	Leitfähigkeitsmessungen an vollständig disso- ziierten Tritylverbindungen in Acetonitril bzw Dimethylformamid.....	14
2.2.3	Leitfähigkeitsmessungen am System 4-,4'-,4''-Tri- methoxitrityltrifluoracetat und Trifluoressig- säure.....	21
2.3.	Die Ermittlung der thermodynamischen Größen für die Dissoziation von Trityltrifluoracetat in Ace- tonitril unter Zugabe von Trifluoressigsäure.....	31
3.	<u>Untersuchungen über die Bildung von Tritylcarbo- kationen in Dimethylformamid mittels NMR- und UV-Vis-Spektroskopie</u>	39
3.1.	Kernresonanz und Kinetik.....	39
3.2.	Lösungen von Trityltrifluoracetat und Tritylper- chlorat in Dimethylformamid.....	44
3.2.1	UV-Vis-Spektroskopische Untersuchungen an Trityl- trifluoracetat in Dimethylformamid.....	44
3.2.2	UV-Vis-Spektroskopische Untersuchungen und Leit- fähigkeitsmessungen an Tritylperchlorat in Di- methylformamid.....	48
3.3.	NMR-spektroskopische Untersuchungen an Trityl- perchlorat und Dimethylformamid in Acetonitril....	50
3.3.1	Temperaturabhängige Verschiebungsmessungen an	

Tritylperchlorat und Dimethylformamid in Acetonitril.....	51
3.3.2 Verschiebungsmessungen an Dimethylformamid in Lösungen von Tritylperchlorat in Acetonitril unter DMF-Zugabe.....	57
3.4. Thermodynamische und kinetische Untersuchungen der Wechselwirkungen von Dimethylformamid mit Tritylperchlorat in Dideuteromethylenchlorid.....	66
3.4.1 Experimentelle Befunde.....	66
3.4.2 Thermodynamische Parameter für die Reaktion zwischen Tritylperchlorat und DMF in CD_2Cl_2	69
3.4.3 Kinetische Analyse.....	70
4. <u>Stabilisierung von Carberiumionen durch gerichteten Phasen</u>	81
4.1. Grundlagen.....	81
4.1.1 Allgemeine Eigenschaften gerichteter Phasen.....	81
4.1.2 NMR und nematische Phasen.....	84
4.2. Experimentelle Ergebnisse.....	86
4.2.1 Zur Auswahl der nematischen Phase und des verwendeten Ionogen.....	86
4.2.2 NMR-Untersuchungen an Trifluoressigsäure, Monomethoxitrityltrifluoracetat und deren Mischungen in nematischer Phase.....	86
4.2.3 Absorptionsspektroskopische Untersuchungen zum Verhalten von 4-Methoxitrityltrifluoracetat in nematischer Phase.....	91
5. <u>Diskussion</u>	96
5.1. Azide Medien.....	96
5.2. Wechselwirkungen zwischen dem Tritylkation und DMF.....	100
5.3. Wechselwirkungen mit nematischen Phasen.....	108
6. <u>Experimenteller Teil</u>	111

6.1.	Allgemeine Arbeitsmethoden.....	111
6.2.	Molekularsiebe.....	111
6.3.	Lösungsmittel.....	112
6.4.	Leitfähigkeitsmessungen.....	114
6.5.	NMR-Messungen.....	122
6.6.	UV-Vis-Messungen.....	123
6.7.	Präperatives.....	128
7.	<u>Zusammenfassung</u>	133
8.	<u>Literaturverzeichnis</u>	135
	Anhang.....	144

1. Einleitung und Problemstellung

Reaktive Zwischenstufen nehmen seit je her eine wichtige Stellung in der organischen Chemie ein. Bei einem nicht geringen Teil dieser Intermediat handelt es sich dabei um Carbokationen, wie sie in Eliminierungsreaktionen (E 1), nucleophilen Substitutionen (S_N1), elektrophilen Additionen oder einer Vielzahl von Umlagerungsreaktionen vorliegen.

Da es sich dabei oft um Spezies handelt, die auf Grund ihrer außerordentlichen Reaktivität und damit verbunden sehr geringen Lebensdauer nur schwer beobachtet werden können, ist es sinnvoll, an geeigneten stabilen Carbokationen die gewünschten Untersuchungen vorzunehmen, um auf diese Weise einen tieferen Einblick in allgemeine Reaktionsabläufe zu erhalten.

Das Triphenylmethylkation, bereits 1901 in einem stabilen Salz isoliert (1 - 3), ist hierfür auf Grund der außerordentlich guten Stabilisierung, da die positive Ladung über drei aromatische Ringe delokalisiert werden kann, besonders geeignet. Walden schloß 1902 aus Leitfähigkeitsmessungen von Tritylchlorid in flüssigem Schwefeldioxid (4) auf die Existenz von Tritylionen, Hantzsch wies später nach (5), daß sich die gleiche Spezies aus Tritylcarbinol in Schwefelsäure bildet. Von dieser Möglichkeit, durch Solvation auch weniger stabile Carbokationen zu bilden, wird vor allem beim Einsatz von "Supersäuren" (6) Gebrauch gemacht.

Für eine große Anzahl von Triphenylmethylkationen ist ihre Stabilität in Abhängigkeit von der Substitution studiert worden (7 - 14). Neben der Substi-

tuenten ist für die Stabilität der Kationen in Lösung die Wahl des Lösungsmittels von überragender Bedeutung. Die Stabilisierung ist dabei auf unterschiedlichste Weise möglich:

- 1.) durch Anionsolvatation. Die Tritylkationbildung aus Tritylchlorid in flüssigem Schwefeldioxid ist auf diesen Effekt zurückzuführen (15). In neuerer Zeit wurde dieses System kinetisch analysiert (16). Auch in Phenolen lassen sich aufgrund von Solvatationseffekten vergleichbare Beobachtungen machen (17).
 - 2.) Bildung eines stabilen Donor-Akzeptor-Komplexes mit dem Tritylkation als Akzeptor und einem basischen Donormolekül. In nichtbasischen Solventien wurden Addukte mit Pyridin (18) und Diethylether (19) bisher unter thermodynamischen Aspekten untersucht. Dorfman bearbeitete mittels Pulsradiolyse (20) die Reaktion zwischen einer Reihe von Arylcarbeniumionen und tertiären Alkylaminen und gelangte so zu kinetischen Informationen über die Reaktion.
 - 3.) Stabilisierung von substituierten Triphenylmethylenkationen in flüssigen Kristallen. Untersuchungen in lyotropen Flüssigkristallen, d. h. in micellaren Lösungen mit anionischen Micellbildnern, ergeben für stabile Tritylkationen wie Kristallviolett oder Malachitgrün eine Stabilisierung durch die anionischen Micellen (21 - 23), die später auch für weniger stabile Kationen bestätigt wurde (24,25). In thermotropen Flüssigkristallen, also in nematischen Phasen wurden noch keine derartigen Untersuchungen angestellt.
- In vorliegender Arbeit wird nun versucht, die Stabi-

- -

lisierung des Tritylions unter diesen drei Aspekten zu untersuchen.

Mittels Leitfähigkeitsmessungen soll Aufschluß über den Einfluß der Anionensolvatationseffekte auf die Stabilität der Carbeniumionen gewonnen werden. Als Ionogen dient dabei das nur schwach dissoziierte Trityltrifluoracetat, das in Acetonitril unter Zugabe von Trifluoressigsäure als solvatisierende Spezies untersucht wird. Zu diesem Zweck soll eine Leitfähigkeitsapparatur entwickelt werden, mittels der äußerst hydrolyseempfindliche Substanzen vermessen werden können. Die Stabilisierung des Tritylions durch den starken Donor Dimethylformamid soll UV- und NMR-spektroskopisch untersucht werden und neben der Ermittlung thermodynamische Größen soll auch eine kinetische Analyse erfolgen. Zuletzt soll in thermotropen Flüssigkristallen, in nematischen Phasen also, gezeigt werden, inwieweit durch derartige Lösungsmittelsysteme die planare Anordnung der Carbeniumionen im Vergleich zum tetraedrischen Ionogen begünstigt wird.

2. Thermodynamische Untersuchungen zur Stabilisierung von Carbeniumionen

2.1. Leitfähigkeitsmessungen - Definitionen und Grundlagen

Der Widerstand R eines Elektrolyten ist dem Abstand der Elektroden l direkt, dem Elektrodenquerschnitt A indirekt proportional:

$$R = \frac{l}{A} \cdot \rho \quad (2.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor ρ heißt spezifischer Widerstand; bei Leitfähigkeitsmessungen nimmt man meist den reziproken spezifischen Widerstand, die spezifische Leitfähigkeit κ .

$$R = \frac{l}{A} \cdot \frac{1}{\kappa} \quad (2.2)$$

In der Praxis wird die Zellkonstante Z , die die geometrischen Eigenschaften wie Elektrodenabstand l und -querschnitt A dadurch ermittelt, daß der Widerstand einer Lösung mit bekannter spezifischer Leitfähigkeit bestimmt wird. Dadurch läßt sich dann die Zellkonstante errechnen (26).

Führt man die Ionenbeweglichkeit u in Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen v und des angelegten Feldes E ein,

$$u = \frac{v}{E} \quad (2.3)$$

läßt sich für die spezifische Leitfähigkeit κ schreiben:

$$\kappa = \sum_i c_i |z_i e| u_i \quad (2.4)$$

wobei c_i die Konzentration und z_i die Ladung des i -ten Ions ist; e ist die Elementarladung. Zweckmäßigerweise bezieht man die spezifische Leitfähigkeit auf eine Ionenkonzentration c ; so kommt man zur molaren Leitfähigkeit Λ_m :

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (2.5)$$

Für starke Elektrolyte und kleine Konzentrationen fand Kohlrausch zuerst für wässrige Elektrolytlösungen einen empirischen Zusammenhang zwischen der Äquivalentleitfähigkeit Λ und Einwaagekonzentration c (27):

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - A c^{1/2} \quad (2.6)$$

Dabei ist Λ_m^0 die auf unendliche Verdünnung extrapolierte molare Grenzleitfähigkeit, die sich additiv aus der molaren Grenzleitfähigkeit der einzelnen Ionen zusammensetzt:

$$\Lambda_m^0 = \sum_i \Lambda_{m,i}^0 \quad (2.7)$$

A ist eine von der Temperatur und Art des Elektrolyten abhängige Konstante.

Dem Quadratwurzelgesetz gehorchen auch zahlreiche Elektrolyte in nichtwässrigen Solventien (28-30).

Eine entsprechende Extrapolation auf $c = 0$ ist für schwache Elektrolyte praktisch nicht möglich, da Λ_m bei starker Verdünnung stark ansteigt. Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist sowohl von der Natur der gelösten Substanz als auch vom Solvens abhängig. Diese beide Einflüsse lassen sich dadurch unterscheiden, daß Λ_m^0 für einen gegebenen Elektrolyten der Fluidität proportional, der Viskosität also umgekehrt proportional ist (Waldensche Regel)(31):

$$\eta \Lambda_m^0 = \text{const} \quad (2.8)$$

D. h., das Produkt aus der Viskosität eines Solvens (bei der Temperatur T) und die Äquivalentleitfähigkeit Λ_m^0 (in diesem Medium) ist für eine Reihe von Lösungsmitteln konstant.

Große symmetrische Ionen gehorchen am besten der Waldenschen Regel (32).

Drückt man in der Waldenschen Regel (Gl. 2.8) die molare Grenzleitfähigkeit Λ_m^0 als Summe der Einzel-leitfähigkeiten aus

$$\eta \Lambda_m^0 = \eta \sum_i \Lambda_m^0 i \quad (2.9)$$

kann man mit Hilfe von Gl. (2.4) die Einzelleitfähigkeiten durch die Ionenbeweglichkeit u ausdrücken:

$$\Lambda_m^0 i = u_i F \quad (2.10)$$

F ist die Faradaykonstante.

Zum anderen ist es möglich - was streng nur in einem kontinuierlichen Medium für kugelförmige Teilchen gilt - die Beweglichkeit eines Teilchens im elektrischen Feld E in Abhängigkeit der Ladung $z_i e$, der Viskosität η des Mediums und des Teilchenradius r_i anzugeben (Stokesches Gesetz):

$$u_i = \frac{z_i \cdot e}{6\pi \eta r_i} \quad (2.11)$$

Für negative Ladungen wird z_i negativ genommen. Aus Gl. (2.9), (2.10) und (2.11) ergibt sich bezogen auf ein Mol Substanz ein Zusammenhang aus der molaren Grenzleitfähigkeit Λ_m^0 , Viskosität η und Teilchenradius r_i :

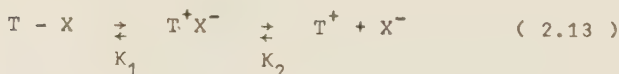
$$\eta \Lambda_m^0 = \frac{F^2}{6\pi N_L} \sum_i \frac{z_i}{r_i} \quad (2.12)$$

Für große Ionen lassen sich also aus Leitfähigkeitsdaten Aussagen über Molekülparameter gewinnen.

2.2.1 Leitfähigkeitsmessungen an Trityl- und Monomethoxytrityltrifluoracetat unter Säurezugabe

Einen ersten Einblick in das Dissoziationsverhalten von Trityltrifluoracetaten in Acetonitril unter Säurezugabe gestatten Leitfähigkeitsmessungen, die einen direkten Aufschluß über die Existenz einer geladenen Spezies in Form von Ionen geben (15).

Dadurch ist es möglich, die Bruttogleichgewichtskonstante K für die Dissoziation in Gl. (2.13) anzugeben,



$$K = \frac{[T^+][X^-]}{[TX]} \quad (2.14)$$

die aus einer Konstanten K_1 für die Ionisierung und K_2 für die Dissoziation zusammengesetzt ist. Leitfähigkeitsmessungen von 0.09 M Trityltrifluoracetat in Acetonitril zeigen nur eine sehr geringe Leitfähigkeit von $2.5 - 3 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, was auf eine schwache Dissoziation des Esters hinweist.

Die Zugabe von Trifluoressigsäure bewirkt einen rapiden Anstieg der Leitfähigkeit (Abb. 2.2.1). Wie Leitfähigkeitsmessungen von reiner Trifluoressigsäure in Acetonitril gezeigt haben (33), ist Trifluoressigsäure in Acetonitril - anders als z. B. in Dimethylformamid (34) - nur zu einem sehr geringen Anteil dissoziiert, also eine sehr schwache Säure. Die Zunahme der Leitfähigkeit ist auf eine Wechselwirkung zwischen Ionogenen und Ionen mit

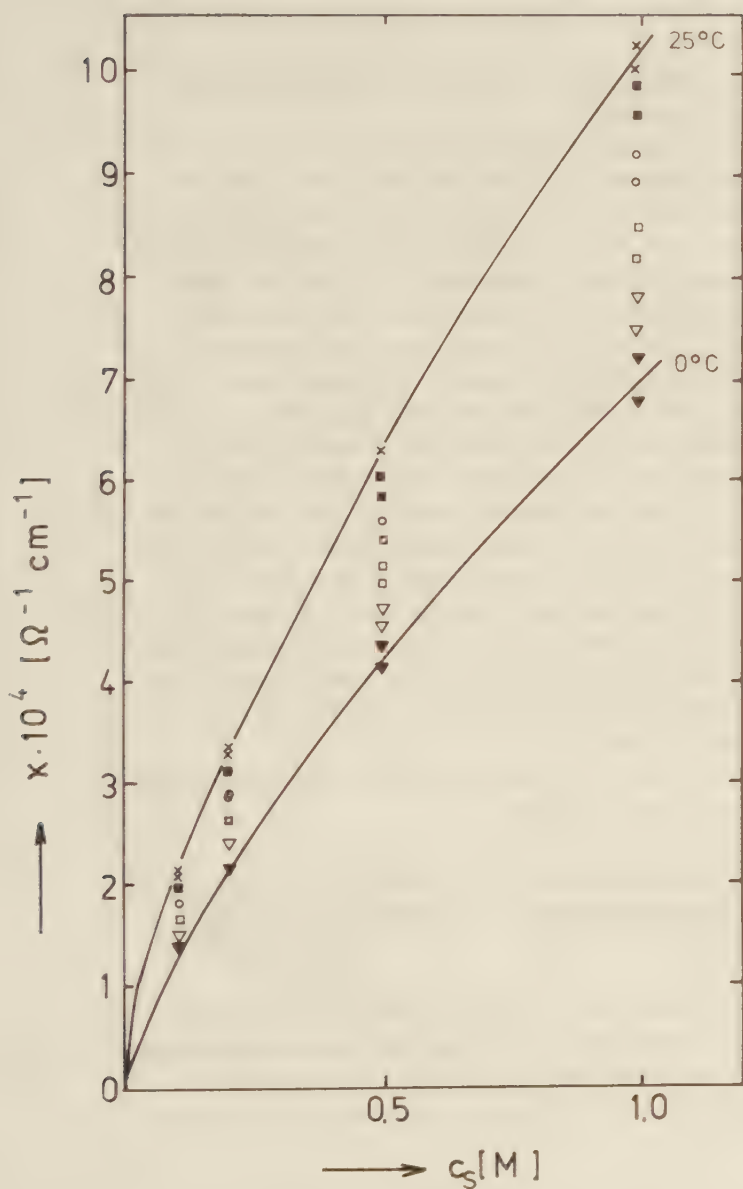


Abb. 2.2.1 : Spezifische Leitfähigkeit κ einer 0.09 M Lösung von Trityltrifluoroacetat in Acetonitril im Temperaturbereich von 25 - 0° C

Säure zurückzuführen, die eine Dissoziation des Ionogens bewirkt.

Untersucht man auf die gleiche Weise 4-Methoxytrityltrifluoracetat, findet man zum einen eine wesentlich höhere Leitfähigkeit ohne Säurezugabe, ein Zeichen, daß diese Verbindung in Acetonitril bereits wesentlich stärker dissoziiert ist als der unsubstituierte Ester. Das kann durch die eingeführte Methoxigruppe erklärt werden, die die Delokalisierung der positiven Ladung im Carbeniumion vergrößert und dadurch das Ion stabilisiert.

Bei dieser Verbindung führt die Säurezugabe ebenfalls zu einer Zunahme der Leitfähigkeit (Abb. 2.2.2), allerdings mündet hier der Leitfähigkeitswert nach etwa äquimolarer Säurezugabe in ein Plateau: der Ester ist vollständig dissoziiert.

Diese Zunahme der Dissoziation kann für beide Verbindungen durch eine Solvation der Anionen durch die Trifluoressigsäure erklärt werden, wodurch das Dissoziationsgleichgewicht in Richtung der freien Ionen verschoben wird.

Eine quantitative thermodynamische Betrachtung soll das im folgenden zeigen.

2.2.2 Leitfähigkeitsmessungen an vollständig dissoziierten Tritylverbindungen in Acetonitril bzw Dimethylformamid

Löst man Tritylperchlorat (35,36) in Acetonitril und mißt dabei den Widerstand der erhaltenen Lösung, findet man eine nahezu lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration (Abb. 2.2.3).

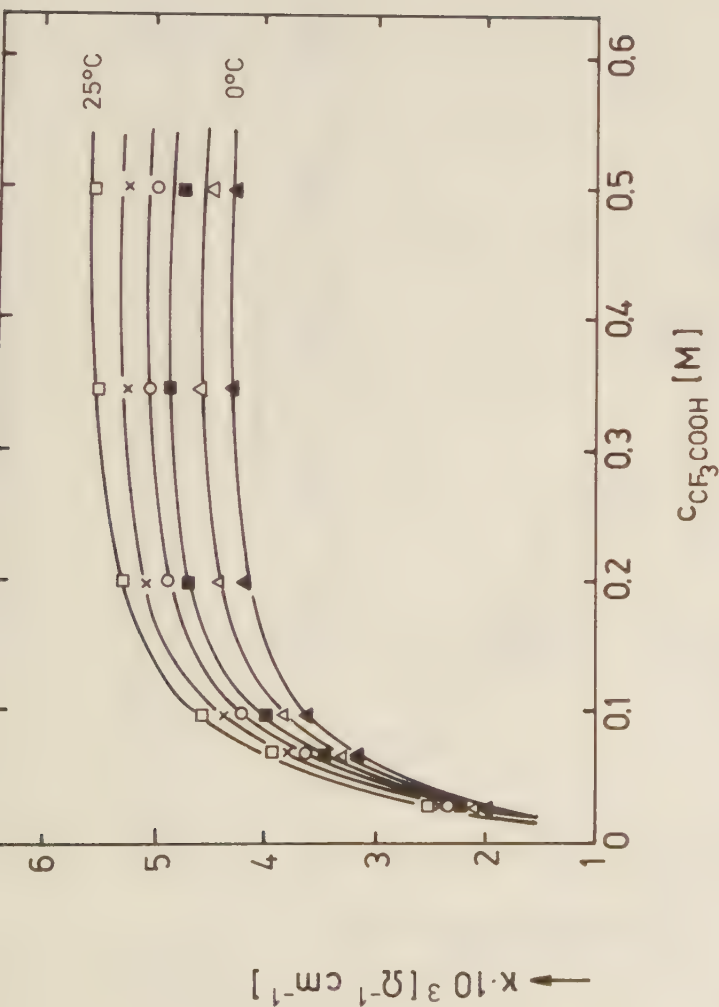


Abb. 2.2.2 : Spezifische Leitfähigkeit κ einer 0.1 M Lösung von Monomethoxytrifluoroacetat in Acetonitril im Temperaturbereich von 25 - 0° C

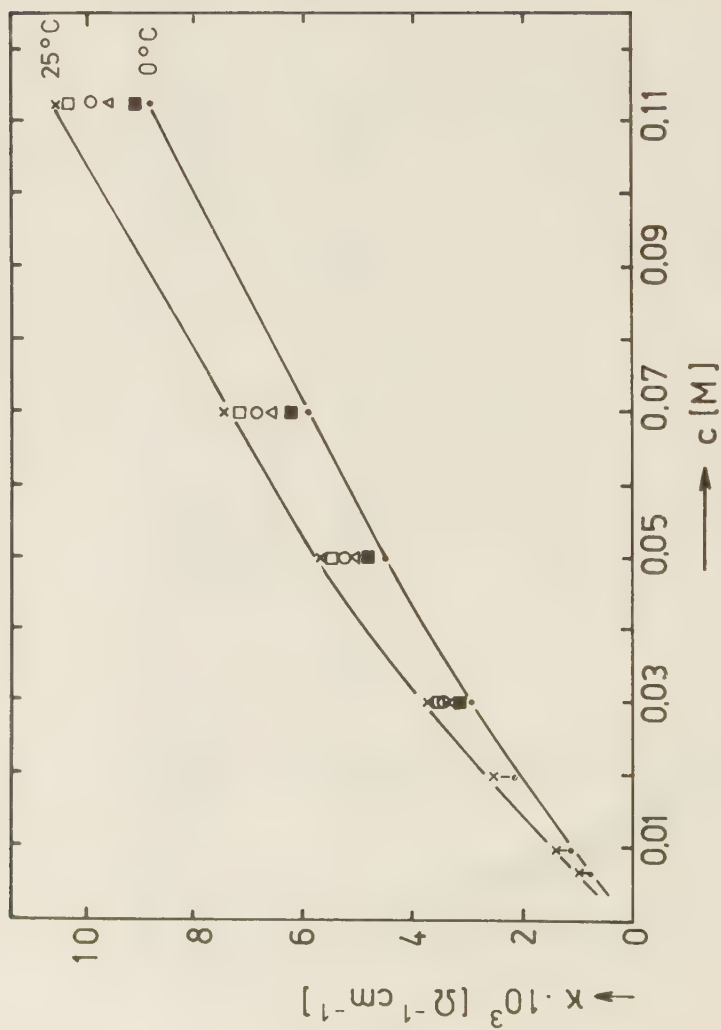


Abb 2.2.3 : Spezifische Leitfähigkeit κ von Tritylperchlorat in Acetonitril im Temperaturbereich von 25 - 0°C

Das bereits im Kristallgitter in Ionen dissoziierte Tritylperchlorat (37) verhält sich wie ein starker Elektrolyt, was auch in der Kohlrausch-Auftragung nach Gl. (2.6) die Linearität der molaren Leitfähigkeit in Abhängigkeit von $c^{1/2}$ demonstriert (Abb. 2.2.4). Es ist nicht ratsam, Konzentrationen kleiner als 0.01 M zu vermessen, da dann der Fehler, der durch Hydrolyse auftreten kann auch bei Wasserausschluß kleiner 10^{-3} M ins Gewicht fallen kann.

Das gleiche Leitfähigkeitsverhalten wie in Acetonitril legt Tritylperchlorat in Dimethylformamid, einem Lösungsmittel mit wesentlich besseren Donoreigenschaften (38) an den Tag (Abb. 2.2.5, 2.2.6). Lösungen von Tritylperchlorat in DMF zeigen die gleiche gelbe Farbe wie in Acetonitril, was zumindest auf die Existenz von Carbeniumionen schließen läßt.

CH ₃ CN			DMF	
T	Λ_m^O	A	Λ_m^O	A
°C	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}^{3/2}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}^{3/2}} \right]$
25	160	206	70	83
20	151	191	67	80
15	146	182	63	75
10	139	170	60	73
5	134	170	56	69
0	128	164	52	65

Tabelle 2.2.1 : Leitfähigkeitsmessungen von Tritylperchlorat in Acetonitril und DMF, molare Grenzleitfähigkeit Λ_m^O sowie Parameter A aus der Kohlrausch Gleichung (Gl. 2.6)

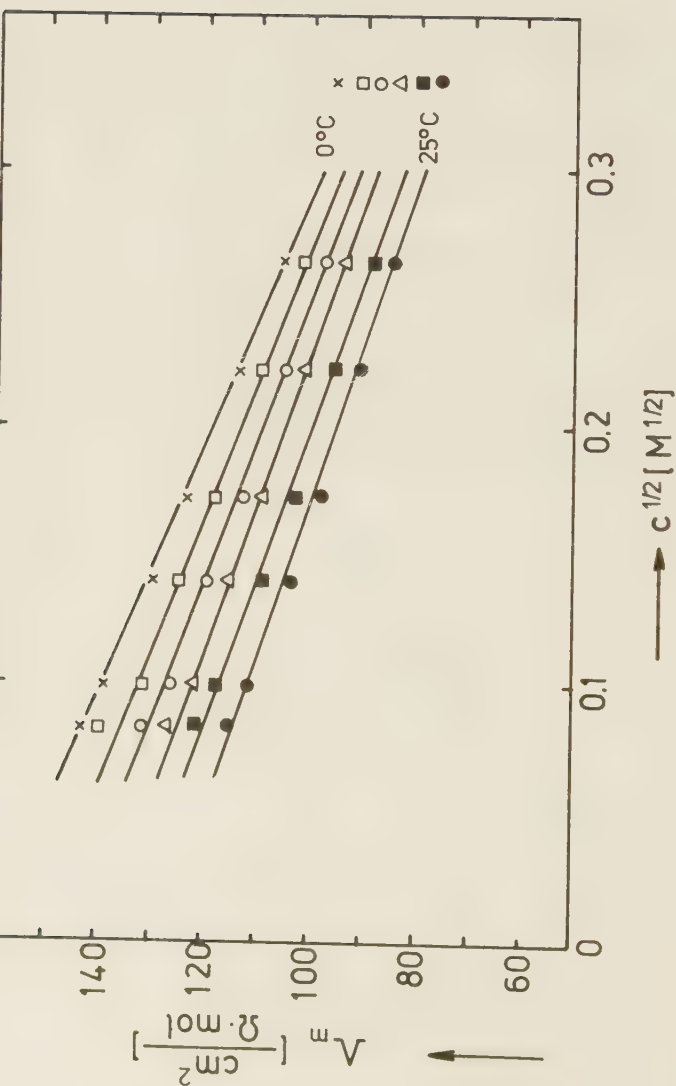


Abb. 2.2.4 : Molare Leitfähigkeit Λ_m von Tritylperchlorat in Acetonitril in Abhängigkeit von $c^{1/2}$ im Temperaturbereich von 25 - 0° C

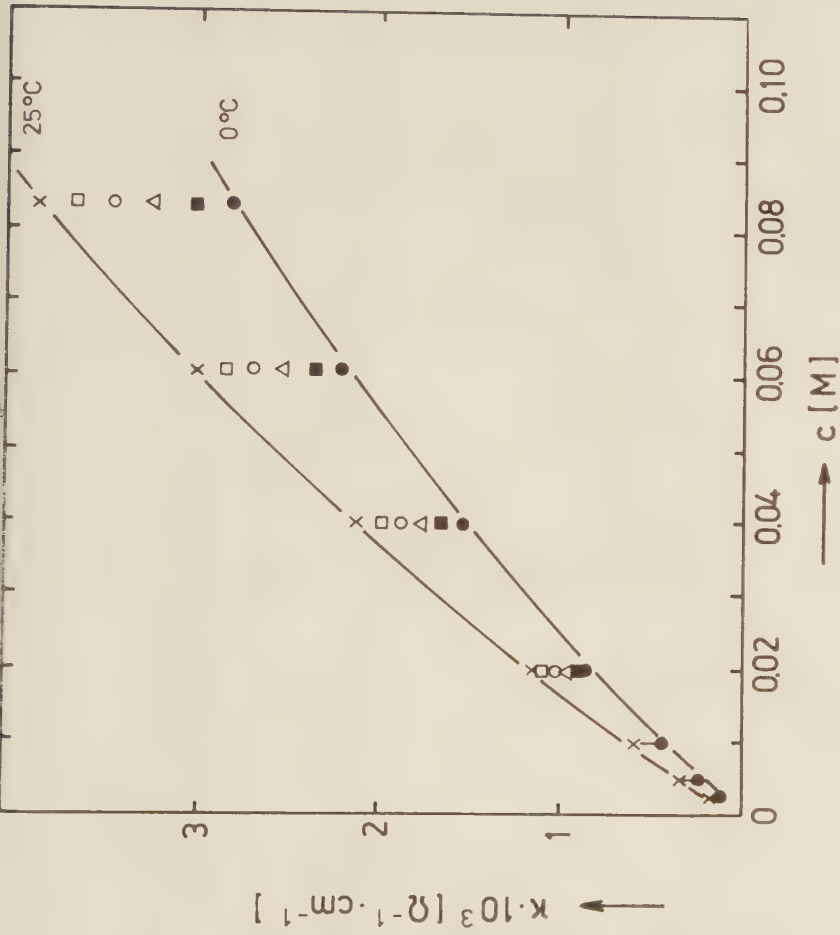


Abb. 2.2.5 : Spezifische Leitfähigkeit κ von Tritylperchlorat in Dimethylformamid im Temperaturbereich von 25 - 0°C

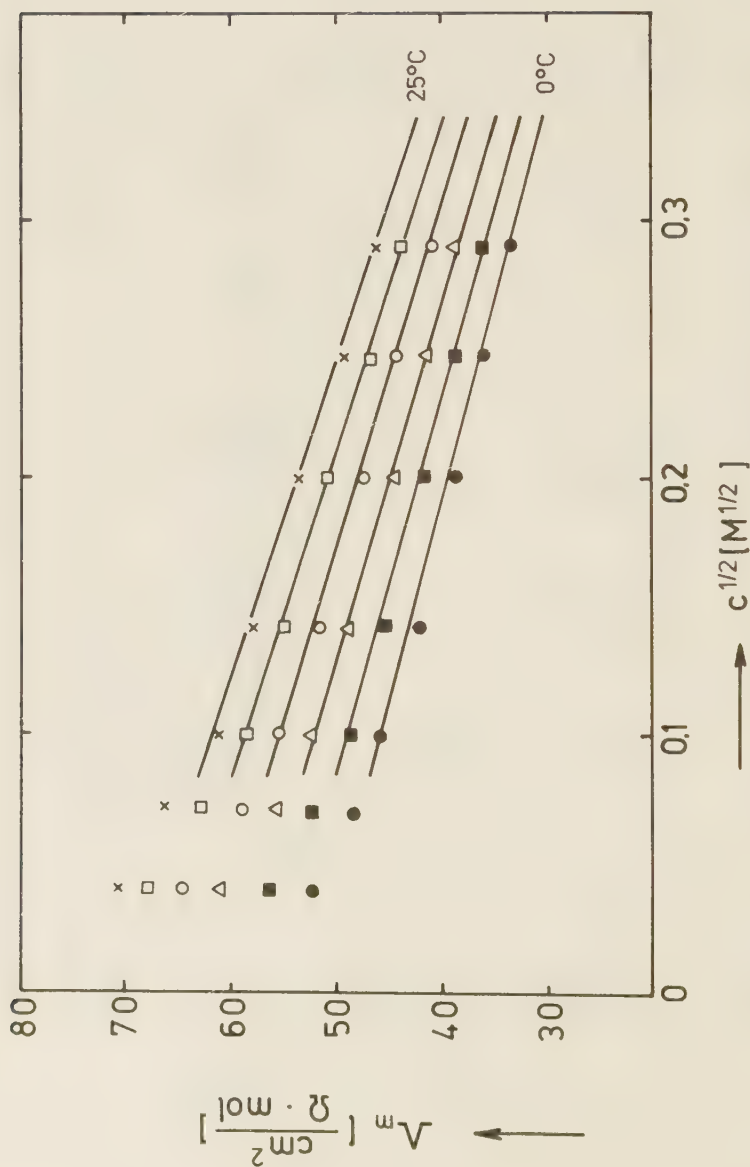


Abb. 2.2.6 : Molare Leitfähigkeit Λ_m von Tritylperchlorat in Dimethylformamid in Abhängigkeit von $c^{1/2}$ im Temperaturbereich von 25 - 0° C

Die Werte für die Grenzleitfähigkeiten in Acetonitril und Dimethylformamid sind sehr unterschiedlich. Dies ist vor allem auf die unterschiedliche Beweglichkeit auf Grund der ebenfalls sehr unterschiedlichen Viskositäten zurückzuführen.

Wie eine Überprüfung der Werte nach der Waldenschen Regel (Gl. 2.8) zeigt, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung für die Produkte aus Viskosität und Grenzleitfähigkeit (Tabelle 2.2.2).

Aus der Beziehung Gl. (2.12) läßt sich bei bekanntem Radius für das Perchloration ($r_{ClO_4^-} = 2.25 \cdot 10^{-10} \text{ m}$)

(39) der Stokesche Radius für das Tritylion in Acetonitril und DMF berechnen:

$$r_{\text{Trityl}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 4.4 \pm 0.6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$r_{\text{Trityl}}(\text{DMF}) = 4.0 \pm 0.6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

2.2.3 Leitfähigkeitsmessungen am System 4-,4'-,4''-Trimethoxitrityltrifluoracetat und Trifluoressigsäure

Versucht man, das kräftig rot gefärbte 4-,4'-,4''-Trimethoxitrityltrifluoracetat in unpolaren Lösungsmitteln wie Petrolether oder Cyclohexan zu lösen, findet man, daß sich diese Verbindung - anders als die unsubstituierte oder monosubstituierte Tritylverbindung nicht löst. Dies ändert sich, wenn man zu polaren Lösungsmitteln wie Ether oder Acetonitril übergeht. Im letzteren zeigt der Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit das deutliche Verhalten eines starken Elektrolyten (Abb. 2.2.7), das gleiche

Acetonitril			Dimethylformamid		
T	η (40)	Λ_m^O	η (41)	Λ_m^O	η Λ_m^O
$^{\circ}C$	$\left[\frac{cm^2}{mol} \right]$	$\left[\frac{cm^2 \cdot cp}{mol} \right]$	$\left[\frac{cm^2}{mol} \right]$	$\left[\frac{cm^2 \cdot cp}{mol} \right]$	$\left[\frac{cm^2 \cdot cp}{mol} \right]$
25	0.350	160	0.791	70	55.4
20	0.364	151	0.842	67	56.4
15	0.380	146	0.898	63	56.6
10	0.398	139	0.960	60	57.6
5	0.416	134	1.029	56	57.6
0	0.436	128	1.106	52	57.5
		<u>55 $\pm$ 3</u>			<u>57 $\pm$ 3</u>

Tabelle 2.2.2 : Die Waldensche Regel für Tritylperchlorat in Acetonitril und Dimethylformamid

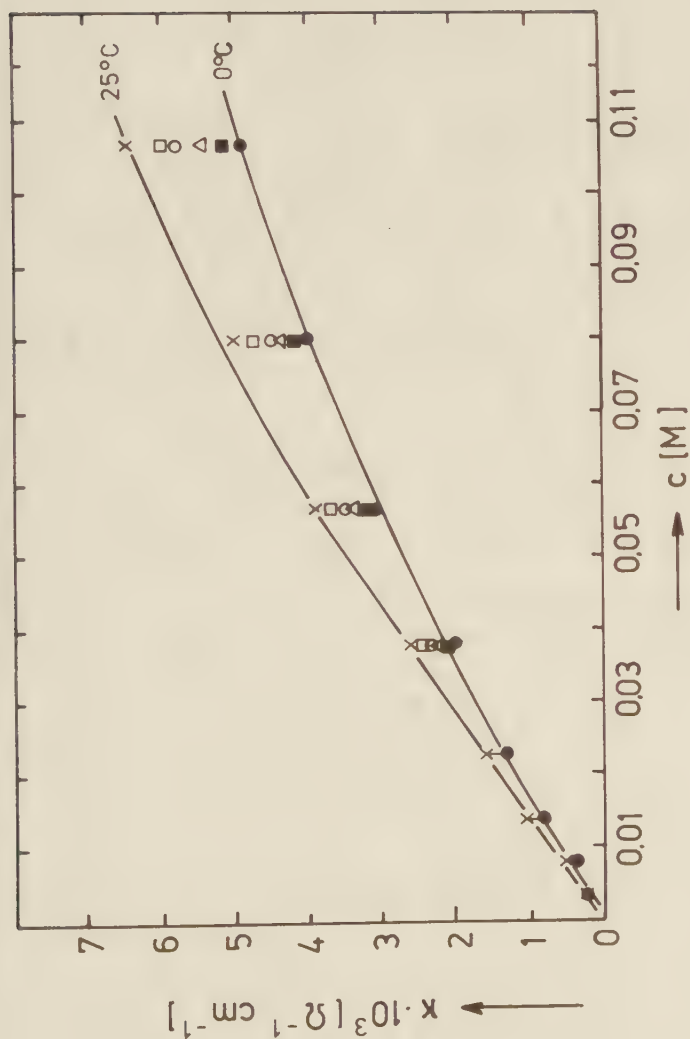


Abb. 2.2.7 : Spezifische Leitfähigkeit κ von 4,4',4''-Trimethoxytrityltrifluoroacetat in Acetonitril im Temperaturbereich von 25 - 0° C

gilt für den Kohlrausch-Plot (Abb. 2.2.8), aus dem sich die molaren Grenzleitfähigkeiten Λ_m^O und die Werte für A entnehmen lassen (Tabelle 2.2.3).

Wie schon beim Monomethoxitritylcarbokation bemerkt, wird das Kation durch die Einführung von Methoxigruppen stabilisiert, da die positive Ladung noch stärker delokalisiert ist.

Im Falle des 4-,4'-,4''-Trimethoxitrityltrifluoracetats führt dies zum vollständig dissoziierten starken Elektrolyten in Acetonitril. Die Rotfärbung der kristallinen Verbindung und deren Unlöslichkeit in unpolaren Solventien lassen vermuten, daß wohl bereits ein beträchtlicher Teil im festen Zustand als Ionen vorliegt - vergleichbar mit dem Tritylperchlorat (37). Für die verwandte Verbindung 4-,4'-,4''-Trimethoxitritylchlorid wurde festgestellt (42), daß die zentralen Bindungen mit großer Wahrscheinlichkeit koplanar angeordnet sind, also ebenfalls ein Carbeniumion im Festzustand vorliegt.

Leitfähigkeitsmessungen an Trimethoxitrityltrifluoracetat können darüber Aufschluß geben, inwieweit Ionenbeweglichkeiten von den Milieueigenschaften abhängen. Insbesondere ist für ein azides Medium von Interesse, ob Wasserstoffbrücken mit den Anionen gebildet werden. Die Leitfähigkeitsparameter für Trimethoxitrityltrifluoracetat in Acetonitril finden sich in Tabelle 2.2.4. Die Abb. (2.2.9) und (2.2.10) sollen für einen Meßwert die experimentellen Gegebenheiten verdeutlichen.

In Abb. (2.2.11) ist die molare Grenzleitfähigkeit Λ_m^O unter Zugabe von Trifluoressigsäure dargestellt. Sie steigt bei geringer Konzentration von Säure stark an, erreicht bei ca. 0.1 M ein Maximum, um bei größerer Säurekonzentration wieder abzufallen.

T	R	κ	Λ_m	R	κ	Λ_m	R	κ	Λ_m
[°C]	[Ω]	[$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	[$\text{cm}^2/\Omega\text{mol}$]	[Ω]	[$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	[$\text{cm}^2/\Omega\text{mol}$]	[Ω]	[$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	[$\text{cm}^2/\Omega\text{mol}$]
25	379.5	5.26 10^{-3}	61.5	501	3.98 10^{-3}	63.2	692	2.88 10^{-3}	66.14
20	399	5.00	58.6	522	3.83	60.7	722.5	2.76	63.34
15	420	4.76	55.6	547.5	3.65	57.89	756.5	2.64	60.49
10	441	4.53	52.97	572.5	3.49	55.35	793	2.52	57.71
5	466	4.29	50.13	601.5	3.32	52.68	834	2.39	54.87
0	499	4.00	46.81	634	3.15	49.98	878.5	2.27	52.08

c = 0.028 M

c = 0.0157 M

c = 0.007 M

T	R	κ	Λ_m	R	κ	Λ_m	R	κ	Λ_m
[°C]	[Ω]	[$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	[$\text{cm}^2/\Omega\text{mol}$]	[Ω]	[$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	[$\text{cm}^2/\Omega\text{mol}$]	[Ω]	[$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	[$\text{cm}^2/\Omega\text{mol}$]
25	1048	1.90 10^{-3}	67.93	1810	1.10 10^{-3}	69.97	3940	5.01 10^{-4}	71.6
20	1095	1.82	65	1890	1.05	67	4110	4.80	68.6
15	1148	1.74	62	1980	1.00	63.94	4330	4.56	65.1
10	1205	1.65	59.1	2075	9.58 10^{-4}	61	4570	4.32	61.6
5	1270	1.57	56.0	2180	9.11	58.1	4790	4.11	58.8
0	1338	1.48	53.2	2300	8.64	55	5070	3.88	55.5

Tabelle 2.2.3 : Daten für die Leitfähigkeitsmessung von 4-,4',4''-Trimethoxytrityltrifluoracetat in Acetonitril im Temperaturbereich von 25 - 0° C; Zellkonstante 2.00 cm^{-1}

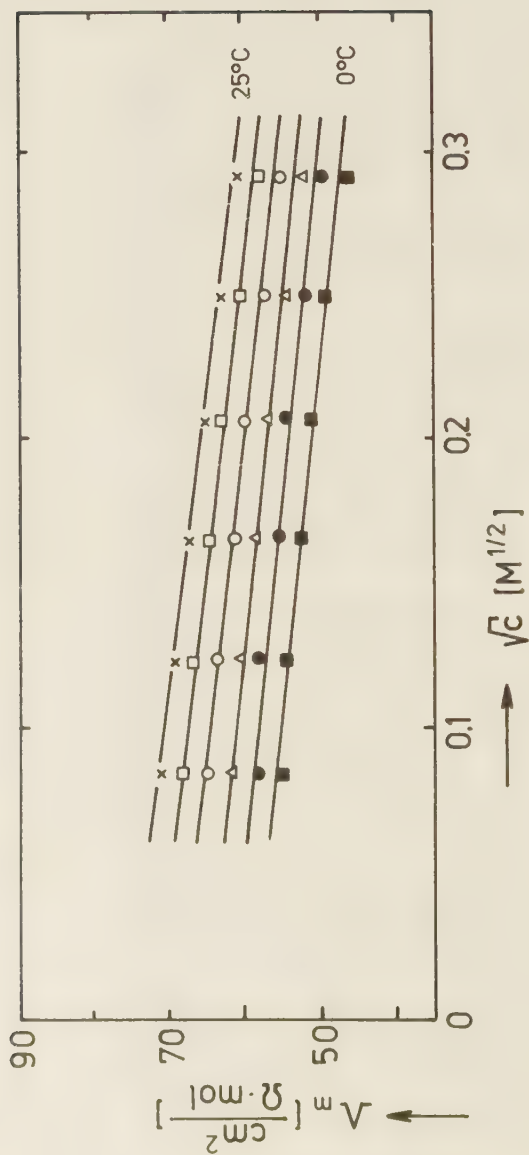


Abb. 2.2.8 : Molare Leitfähigkeit Λ_m von 4-,4'-,4'',4'''-Trimethoxitriyltrifluoroacetat in Acetonitril in Abhängigkeit von $c^{1/2}$ im Temperaturbereich von 25 - 0° C

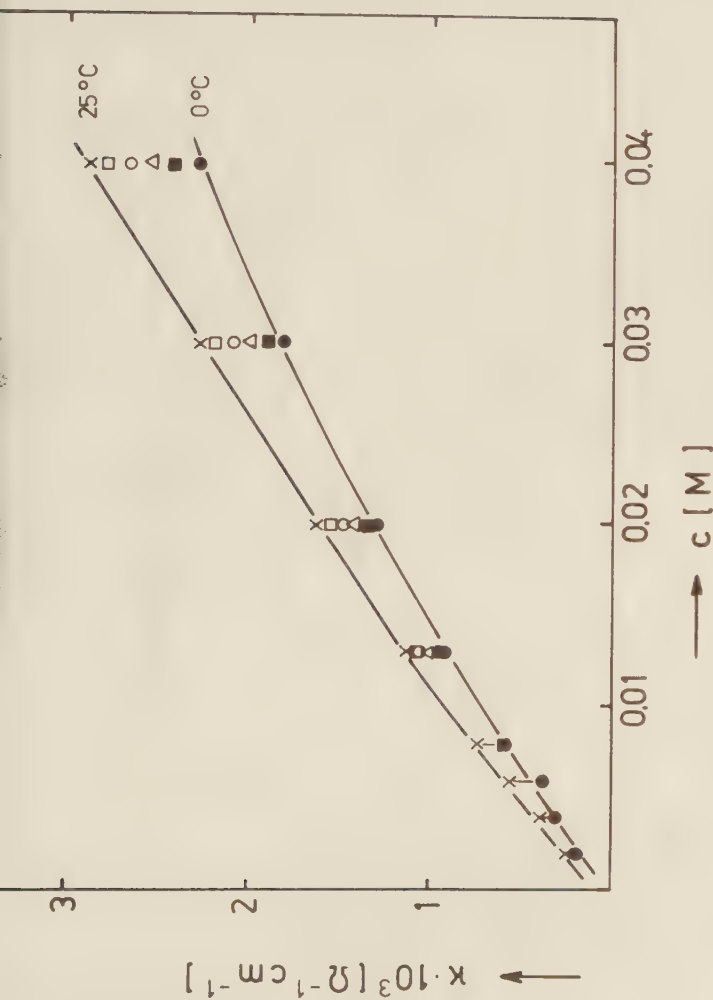


Abb. 2.2.9 : Spezifische Leitfähigkeit κ von 4,4',4''-Trimethoxitriyltrifluoroacetat in Acetonitril und 0.02 M Trifluoressigsäure im Temperaturbereich von 25 - 0° C

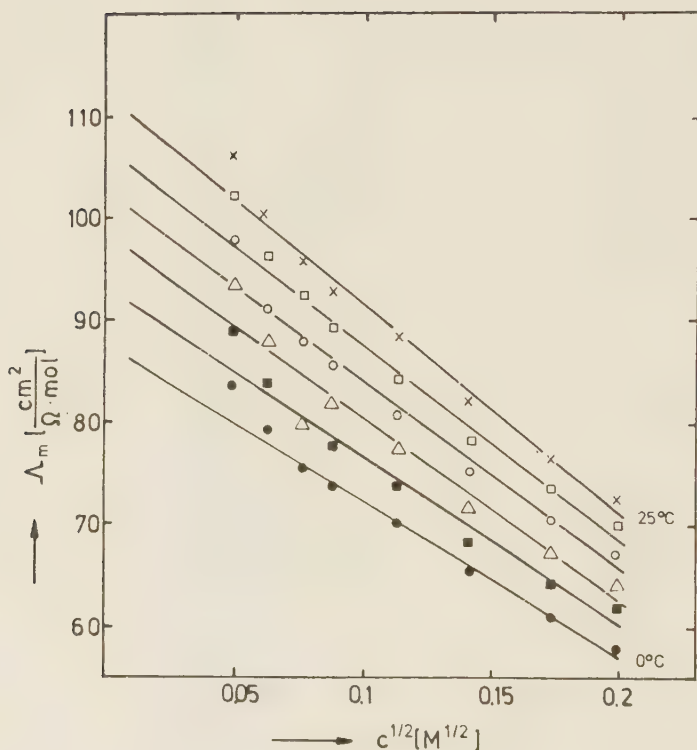


Abb. 2.2.10 : Molare Leitfähigkeit Λ_m von 4-, 4'-, 4''-Trimethoxytrityltrifluoroacetat in Acetonitril und 0.02 M Trifluoressigsäure in Abhängigkeit von $c^{1/2}$ im Temperaturbereich von 25 - 0° C

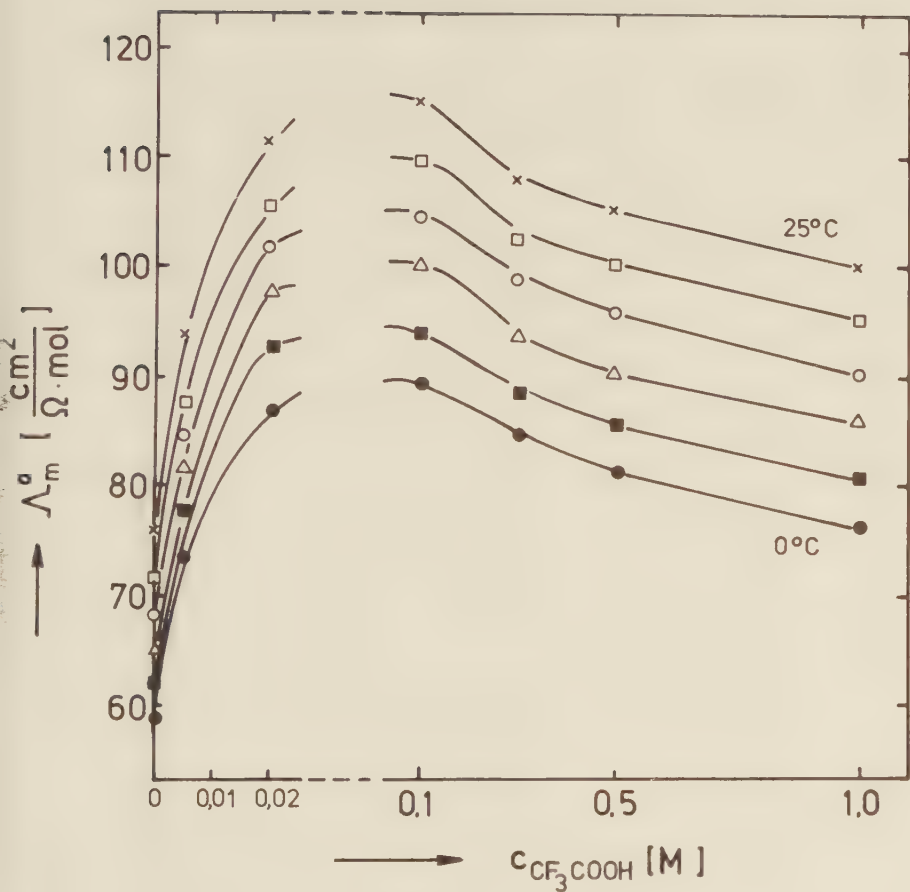


Abb. 2.2.11 : Abhängigkeit der molaren Grenzleitfähigkeit Λ_m^0 von 4-,4'-,4'''-Trimethoxytrityltrifluoroacetat in Acetonitril unter variabler Säurekonzentration im Temperaturbereich von 25 - 0° C

T	Λ_m^O	A	Λ_m^O	A	Λ_m^O	A
$\left[\text{O}_C \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}^{3/2}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}^{3/2}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}^{3/2}} \right]$
25	76.5	51	94	127	112	205
20	72.0	45	88	115	106	192
15	68.6	43	85	111	102	187
10	65.5	41	82	107	98	180
5	62.4	40	78	100	93	167
0	59.0	39	74	97	87	153

0.1 M Säure			0.3 M Säure			0.5 M Säure			1.06 M Säure		
T	Λ_m^O	A	Λ_m^O	A	Λ_m^C	A	Λ_m^C	A	Λ_m^O	A	
$\left[\text{O}_C \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}^{3/2}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}^{3/2}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}^{3/2}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}^{3/2}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}^{3/2}} \right]$	
25	116	253	108	216	105	196	100	166			
20	110	220	102	184	100	165	95	142			
15	105	212	99	172	96	152	90	131			
10	100	202	94	160	90	138	85	118			
5	95	191	88	151	85	132	81	110			
0	90	174	85	142	81	125	76	99			

Tabelle 2.2.4 : Leitfähigkeitsparameter für 4-,4',-4'',-Trimethoxytrityltrifluoracetat in Acetonitril unter Zugabe von Trifluoressigsäure

2.3. Die Ermittlung der thermodynamischen Größen für die Dissoziation von Trityltrifluoracetat in Acetonitril unter Zugabe von Trifluoressigsäure

Trimethoxitrityltrifluoracetat liegt in Acetonitril nach Leitfähigkeitsmessungen (Abb. 2.2.7 und 2.2.8) total dissoziiert vor. Eine geringfügige andersartige Substitution der Phenylringe sollte das effektive Kationvolumen nicht nennenswert ändern. Zu vermeiden sind natürlich Substituenten, die mit dem Lösungsmittel in spezifischer Wechselwirkungen treten. Im allgemeinen Fall wird die Beweglichkeit des Tritylions unabhängig von der Art der Substituenten sein. Die Lösungen von 4-,4'-,4''-Trimethoxitrityltrifluoracetat können somit bei Leitfähigkeitsmessungen als Kalibrierungskurven zur Ermittlung von Ionenkonzentrationen bei derartigen Ionogenen dienen. Bei Änderung des Milieus, z. B. bei Zugabe von Trifluoressigsäure zu Acetonitril müssen allerdings die jeweiligen Kalibrierungskurven neu bestimmt werden.

Der Ermittlung der Dissoziationskonstanten liegt also folgender Gedanke zugrunde: Für eine Leitfähigkeit κ des Trityltrifluoracetats bei der Säurekonzentration s ist eine ebensogroße Ionenkonzentration c verantwortlich wie beim vollständig dissoziierten 4-,4'-,4''-Trimethoxitrityltrifluoracetat unter den gleichen Bedingungen, d. h. gleicher Säurekonzentration. Beim vollständig dissoziierten Elektrolyten ist aber diese Konzentration durch die Einwaage bekannt. Leitfähigkeitsmessungen an partiell dissoziiertem Ionogen liefern auf diese Weise die Kenntnis der freien Ionenkonzentration. Um Einflüsse durch unterschiedliche Anionen auszuschalten, wurde auf das Trifluoracetat und nicht etwa auf das Tritylperchlorat zurückgegriffen.

In praxi wurde aus dem mit der Konzentration c multiplizierten Kohlrauschgesetz (Gl. 2.6),

$$\kappa = c \Lambda_m^0 - A c^{3/2} \quad (2.15)$$

das einen Zusammenhang zwischen der spezifischen Leitfähigkeit, der Konzentration c und den Konstanten Λ_m^0 und A liefert, iterativ für gegebene spezifische Leitfähigkeiten, molare Grenzleitfähigkeiten Λ_m^0 und A die zugehörigen Konzentrationen c ermittelt. Daraus ergibt sich K für Gl. (2.13)

$$K = \frac{c^2 \cdot f_{\pm}^2}{c_0 - c} \quad (2.16)$$

Den Aktivitätskoeffizienten liefert die Debye-Hückel-Theorie für einen 1,1-Elektrolyten (32):

$$\lg f_{\pm} = \frac{A z_+ z_- \sqrt{I}}{1 + B a I} \quad (2.17)$$

mit

$$A = \frac{1.8246 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad (2.18)$$

$$\left[\frac{1^{1/2} K^{3/2}}{\text{mol}^{1/2} \text{ Å}} \right]$$

$$B = \frac{50.29}{(\epsilon T)^{1/2}} \quad (2.19)$$

$$\left[\frac{1^{1/2} K^{3/2}}{\text{mol}^{1/2} \text{ Å}} \right]$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (2.20)$$

ϵ : Dielektrizitätskonstante

z_i : Ladungszahl

I : Ionenstärke

a : Abstandsparameter

Im vorliegenden Fall wurden für den Abstandsparameter a 5 Å eingesetzt. In Tabelle 2.3.1 finden sich neben den entsprechenden experimentellen spezifischen Leitfähigkeiten die rechnerisch ermittelten freien Ionenkonzentrationen und die auf Ionenstärke Null extrapolierten Gleichgewichtskonstanten. Wie Abb. 2.3.1 zeigt, nimmt die Dissoziationsgleichgewichtskonstante für die Reaktion Gl. (2.13) bei Säurezugabe stark zu.

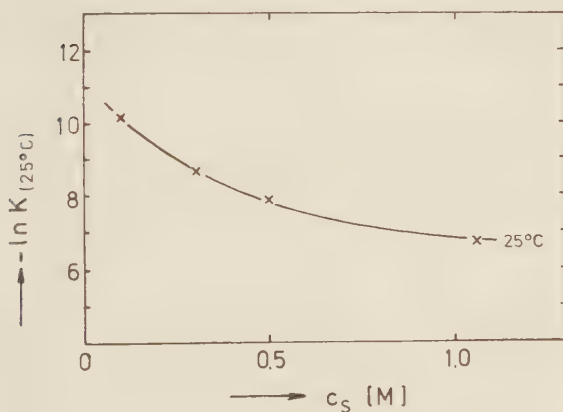


Abb. 2.3.1 : Die Abhängigkeit der Dissoziationsgleichgewichtskonstanten von der Zugabe von Trifluoressigsäure bei 25° C

cSäure 0.1 M cSäure 0.3 M

T	K	C	K	C	K
[°C]	$[\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	[M]	[M]	$[\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	[M]
25	2.15 10^{-4}	2.06 10^{-3}	3.54 10^{-5}	4.32 10^{-4}	4.64 10^{-3}
20	1.96	1.96	3.22	4.09	4.56
15	1.80	1.87	2.99	3.85	4.40
10	1.65	1.79	2.75	3.62	4.35
5	1.50	1.73	2.58	3.27	4.17
0	1.36	1.65	2.36	2.99	3.95
					1.23

cSäure 0.5 M cSäure 1.06 M

T	K	C	K	C	K
[°C]	$[\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	[M]	[M]	$[\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	[M]
25	6.31 10^{-4}	7.11 10^{-3}	3.58 10^{-4}	1.03 10^{-3}	1.27 10^{-2}
20	6.02	6.98	3.48	9.84 10^{-4}	1.24
15	5.57	6.69	3.24	9.17	1.22
10	5.13	6.49	3.07	8.45	1.17
5	4.70	6.29	2.91	7.78	1.13
0	4.36	6.09	2.74	7.17	1.10
					8.31

Tabelle 2.3.1 : Ermittlung der freien Ionenkonzentrationen und der Dissoziationskonstanten aus Leitfähigkeitswerten bei unterschiedlicher Säurezugabe

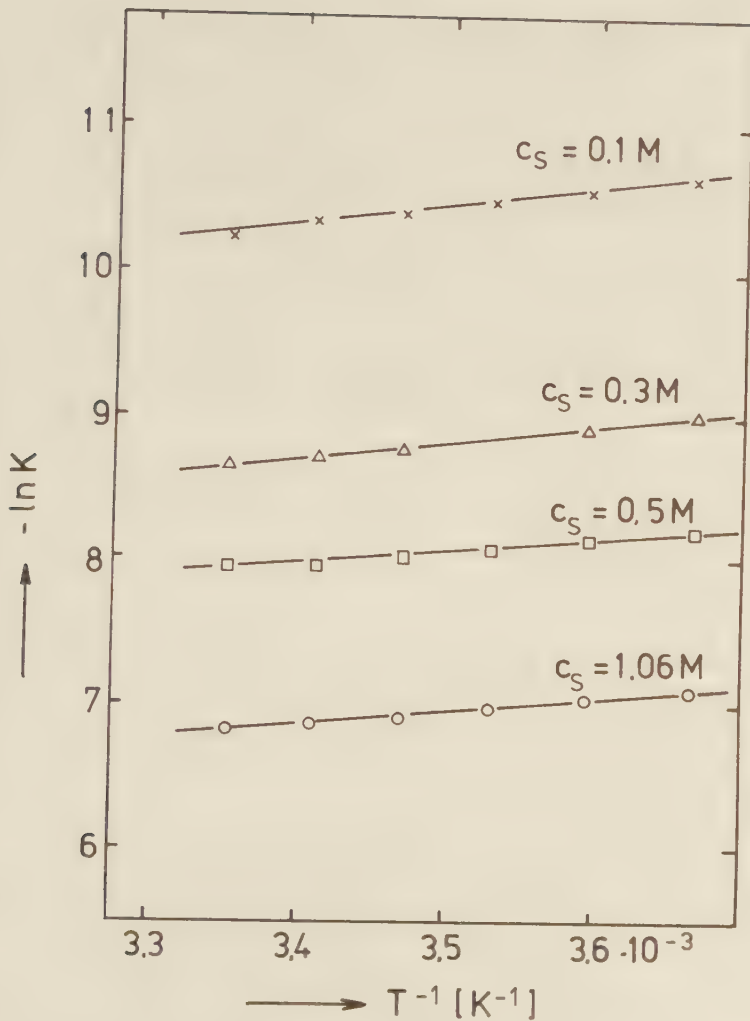


Abb. 2.3.2 : Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten bei unterschiedlicher Säurezugabe

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten (Abb. 2.3.2) nach der van't Hoff'schen Auftragung

$$\frac{d \ln K}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{-\Delta H^{\circ}}{R} \quad (\text{Gl. 2.19})$$

gibt einen Aufschluß über die Reaktionsenthalpie ΔH° und -entropie ΔS° .

c_S	$K_{25^{\circ}\text{C}}$	ΔH°	ΔS°
[M]	[M]	$\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right]$
0.1	$(3.4 \pm 0.3)10^{-5}$	10.5 ± 1.5	-50 ± 5
0.3	$(1.8 \pm 0.2)10^{-4}$	9.0 ± 1.5	-42 ± 4
0.5	$(3.6 \pm 0.3)10^{-4}$	7.4 ± 1.5	-41 ± 4
1.06	$(1.1 \pm 0.1)10^{-3}$	7.3 ± 1.5	-32 ± 4

Tabelle 2.3.2 : Die mit Hilfe der Leitfähigkeitsparameter erhaltenen thermodynamischen Daten zur Dissoziation von Trityltrifluoracetat in Acetonitril unter Zugabe von Trifluoressigsäure extrapoliert auf Ionenstärke 0.

Bei der Dissoziation von unsubstituiertem Trityltrifluoracetat in Acetonitril unter Säurezugabe handelt es sich um eine endotherme Reaktion. Eine Zunahme der Säurekonzentration führt zu einer Verminderung der Reaktionsenthalpie. Das ist ein Hinweis auf eine wirksame Solvation der freien Ionen durch die Säure. Die negativen Reaktionsentropien

sind charakteristisch für Reaktionen, bei denen durch Solvatationseffekte der Ordnungsgrad in der Lösung zunimmt.

Die Verlässlichkeit der angewandten Methode, mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen thermodynamische Größen zu bestimmen, soll im folgenden mit aus Absorptionmessungen gewonnenen Daten unter Beweis gestellt werden.

Bei Einwaagen an Ionogen, die reproduzierbares (hydrolysefreies) Arbeiten erlauben ($c_0 > 10^{-2}$ M), können auf Grund der großen Extinktionskoeffizienten des Triphenylcarbeniumions (13) unter Säurezugabe absorptionsspektroskopisch keine freien Ionenkonzentrationen ermittelt werden. Ohne Säurezugabe ist das dagegen möglich (Tabelle 2.3.3).

Leitfähigkeitsmessung			Absorptionsspektroskopie	
c_0	[M]	0.0905	0.3607	
c_{T^+}	[M]	$4.57 \cdot 10^{-4}$	$5.98 \cdot 10^{-4}$	
$K_{25^\circ C}$	[M]	$(2.29 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(8.55 \pm 2.2) \cdot 10^{-7}$	
ΔH°	[kJ/mol]	7.05 ± 1	8.55 ± 1	
ΔS°	[J/Kmol]	-84 ± 10	-89 ± 30	

Tabelle 2.3.3 : Vergleich der aus Leitfähigkeitsmessungen und absorptionsspektroskopischen Messungen gewonnenen freien Ionenkonzentrationen und thermodynamischen Daten für die Dissoziation von Trityltrifluoracetat in Acetonitril bei $25^\circ C$, extrapoliert auf Ionenstärke 0.

Wie die Zusammenstellung zeigt, stehen die auf un-

terschiedliche Weise gewonnenen Daten befriedigend miteinander im Einklang. Um die auftretenden Differenzen zu erklären, sind die Einwaage c_0 und die auf verschiedene Weise erhaltene Ionenkonzentrationen c_{T^+} gegenübergestellt. Während die Leitfähigkeitsmessungen mit Hilfe einer Apparatur angefertigt wurden, die ein Höchstmaß an Feuchtigkeitsausschluß gewährleistete (Abschnitt 6.4), mußten die Absorptionsmessungen in gebräuchlichen Küvetten durchgeführt werden. Sie wurden auf konventionelle Weise in einem mit Argon gefüllten Schlenkrohr mit den Meßlösungen gefüllt. Dabei auftretende Hydrolyse könnte zu einer Abnahme der meßbaren Ionenkonzentration und damit zur beobachteten Verringerung in der Dissoziationskonstanten führen.

3. Untersuchungen über die Bildung von Tritylcar- bokationen in Dimethylformamid mittels NMR- und UV-Vis-Spektroskopie

3.1. Kernresonanzspektroskopie und Kinetik

Die Linienform in der Kernresonanzspektroskopie ist ein sehr empfindliches Kriterium für dynamische Prozesse in der Chemie.

In Abhängigkeit von der chemischen Verschiebung und den kinetischen Parametern ist es möglich, getrennte Signale, ein ausgemitteltes Signal und sämtliche dazwischenliegende Linienformen zu erhalten.

Fehlen Spin-Spin-Wechselwirkungen, kann man für den Austausch zwischen n verschiedenen chemischen Umgebungen die von McConnell (43) modifizierten Blochschen Gleichungen (44) schreiben:

$$\begin{aligned}
 -(\alpha_1 + 1/\tau_1) G_1 + 1/\tau_{12} G_2 + \dots + 1/\tau_{1n} G_n &= \\
 i \gamma H_1 M_z^O p_1 & \\
 1/\tau_{21} G_1 - (\alpha_2 + 1/\tau_2) G_2 + \dots + 1/\tau_{2n} G_n &= \\
 \vdots & \quad \quad \quad \vdots \quad i \gamma H_1 M_z^O p_2 \\
 1/\tau_{n1} G_1 + 1/\tau_{n2} G_2 + \dots - (\alpha_n + 1/\tau_n) G_n &= \\
 i \gamma H_1 M_z^O p_n & \\
 (3.1) &
 \end{aligned}$$

Dabei ist G die komplexe Magnetisierung, die aus beiden Komponenten M_u und M_v im rotierenden Koordi-

natensystem besteht:

$$G = M_u + i M_v \quad (3.2)$$

$$\alpha_i = 1/T_2 - i (\omega_{oi} - \omega) \quad (3.3)$$

- γ : gyromagnetisches Verhältnis
 T_2 : transversale Relaxationszeit
 H_1 : eingestrahltes Feld
 ω : variable Frequenz
 ω_{oi} : Resonanzfrequenz für den Zustand n
 M_z^0 : Gesamtmagnetisierung in z-Richtung
 P_i : Molenbruch der Komponente i
 $1/\tau_{ij}$: Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung, mit der ein Kern von der Position j nach Position i geht
 $1/\tau_i$: Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung, für das Abklingen der Magnetisierungen in der chemischen Position i

Aus Gründen der Massenerhaltung muß die Summe über alle Indices j an $1/\tau_{ij}$ ($j \neq i$) gleich der reziproken Lebensdauer $1/\tau_i$ sein:

$$\sum_{i \neq j} 1/\tau_{ij} = 1/\tau_i \quad (3.4)$$

Auf Grund der Mikroreversibilität ergibt sich für den Austausch zwischen beliebigen Positionen i und j:

$$G_i/\tau_{ij} = G_j/\tau_{ij} \quad (3.5)$$

Angewandt auf allgemeine n-Spin-Systeme ohne Kopplung erhält man nach der Division durch G_{Gesamt} n (n-1)/2 voneinander unabhängige Gleichungen der Form:

$$\frac{p_i}{p_j} = \frac{\tau_{ij}}{\tau_{ji}} \quad (3.6)$$

Bei Berücksichtigung der Gleichungen (3.4) und (3.6) ist somit die Zahl der unabhängigen Gleichungen festgelegt.

Treten mehr als zwei chemische Verschiebungen auf, formuliert man die Gleichungssysteme (Gl. 3.1) am günstigsten mit Matrizen:

$$A \cdot G = i \gamma H_1 M_Z^O p \quad (3.7)$$

Bei A handelt es sich um die Kubo-Sack-Matrix (45,46).

Das Absorptionssignal des Spektrums wird durch den Imaginärteil $I(\omega)$ der komplexen Gesamtmagnetisierung G gegeben, d. h. durch die Summe G_{vi} :

$$I(\omega) = -\text{Im}(G) = \text{Im}(\sum G_n) \quad (3.8)$$

$$I(\omega) = -\text{Im}(i \gamma H_1 M_Z^O p A^{-1}) \quad (3.9)$$

$$1 = (111)$$

Zur Lösung wird Gleichung (3.7) zweckmäßigerweise mit Hilfe des Gauss-Jordan-Algorithmus (47) diagonalisiert und gelöst.

Abb. 3.1.7 veranschaulicht einen Austauschprozess zwischen zwei chemischen Umgebungen A und B in Ab-

hängigkeit von den Lebensdauern τ_A und τ_B und der Differenz der beiden chemischen Verschiebungen.

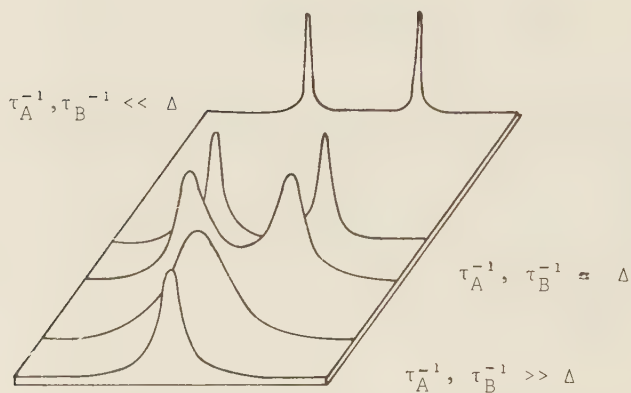


Abb. 3.1.7 : Theoretische Kernresonanzspektren für einen Austauschprozess zwischen zwei chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit der Lebensdauern τ_A und τ_B

Für den schnellen ($1/\tau_A, 1/\tau_B \gg \Delta$) und den langsamen ($1/\tau_A, 1/\tau_B \ll \Delta$) wurden Näherungslösungen unter Vernachlässigung der natürlichen Linienbreiten gearbeitet (48).

Im schnellen Fall findet sich nur ein ausgemittelt-tes Resonanzsignal, dessen Lage von den Molenbrüchen p_i und den chemischen Verschiebungen Δ_i der am schnell-

len Prozess teilnehmen Spezies abhängt:

$$\tilde{\Delta} = \sum_i p_i \Delta_i \quad (3.10)$$

3.2. Lösungen von Trityltrifluoracetat und Tritylperchlorat in Dimethylformamid

3.2.1 UV-Vis-Spektroskopische Untersuchungen an Trityltrifluoracetat in Dimethylformamid

Löst man Trityltrifluoracetat in Acetonitril, findet man im UV-Vis-Spektrum die für das Tritylion in Acetonitril und Nitroalkanen charakteristische Doppelbande (49) bei 405-415 nm und 430-435 nm mit ihrem extrem großen Extinktionskoeffizienten von $36000 - 37000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (50) (Abb. 3.2.1 a). Die Carbeniumionen werden dabei nach folgender Gleichung gebildet:



Zugabe von DMF führt zu einer starken Abnahme in der Extinktion (Abb. 3.2.2).

Wie die Spektren in Abb. (3.2.1 b - e) zeigen, ändert sich nicht nur die Extinktion, sondern auch die Bandenform: die rechte Bande bei 430 nm nimmt stärker ab als die linke bei 405 nm. In reinem DMF zeigt Trityltrifluoracetat nur eine schwache Gelbfärbung, die nicht der intensiven Carbeniumionenbande zuzuordnen ist (Abb. 3.2.1 f).

Das gleiche Spektrum erhält man, wenn man das Ionen in Tetrachlorkohlenstoff vermischt, in dem es völlig undissoziiert vorliegt (Abb. 3.2.1 g). Man erhält bei $\lambda = 410 \text{ nm}$ einen nur sehr kleinen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 1.8 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Da Leitfähigkeitsmessungen von Trityltrifluoracetat in DMF nur auf geringe Ionenkonzentration hinweisen (34), lassen die Messungen in Tetrachlorkohlenstoff den

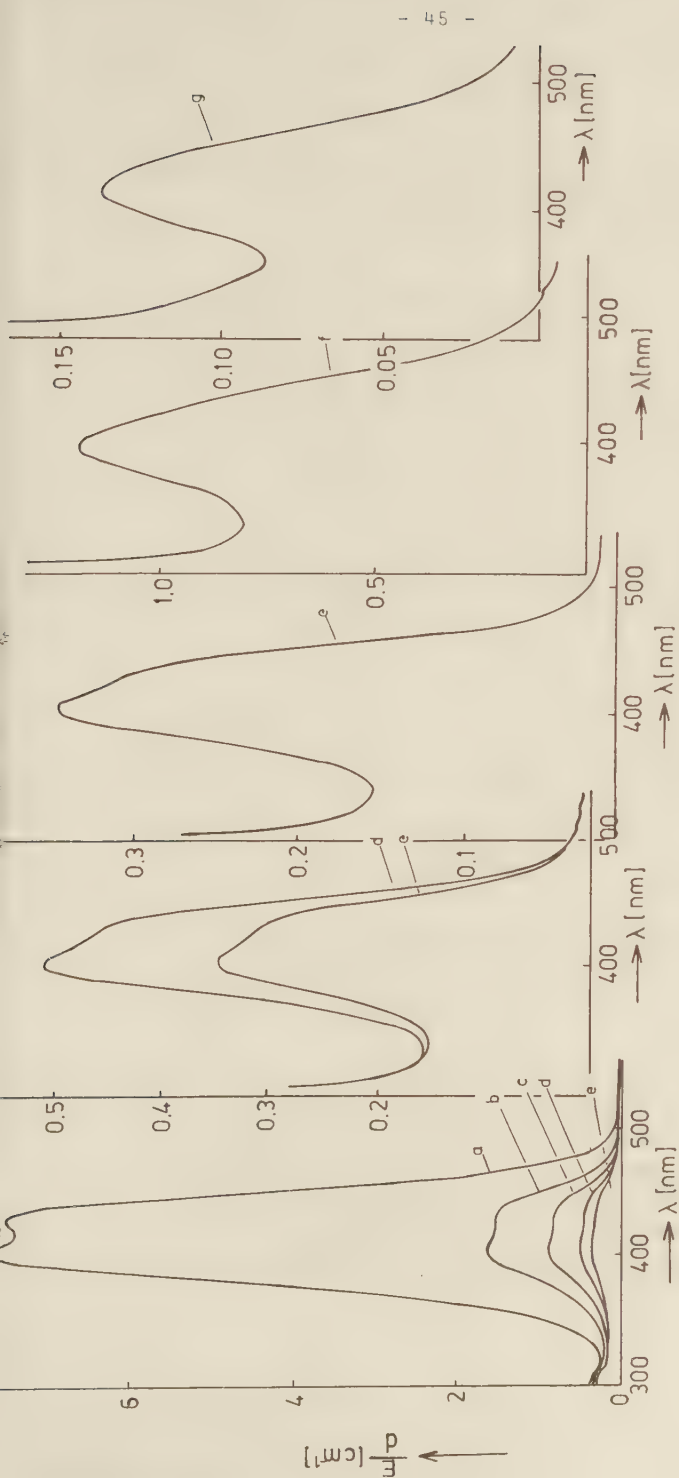


Abb. 3.2.1 : UV-Vis-Spektren von Trityltrifluoroacetat in Acetonitril (a), unter Zugabe von DMF (b - e), in reinem DMF (f) und in Tetrachlorkohlenstoff (g)

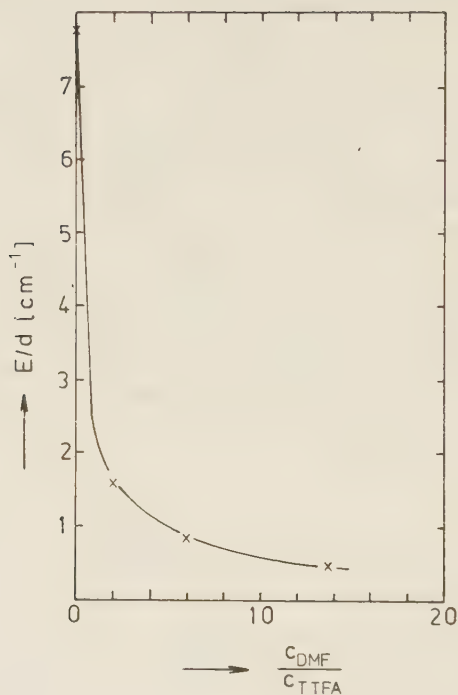


Abb. 3.2.2 : Abnahme der Extinktion einer 0.22 M Lösung von Trityltrifluoracetat in Acetonitril in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis T(TFA)/DMF bei 25° C

Schluß zu, daß die Absorption in DMF größtenteils auf das noch vorhandene Ionogen zurückzuführen ist. Vernachlässigt man die Extinktion des (nur in geringer Menge vorliegenden) Carbokations, sollte ein linearer Zusammenhang zwischen der Extinktion E und der Einwaagekonzentration c bestehen (Lambert-Beer-

ches Gesetz):

$$E = \epsilon c d \quad (3.14)$$

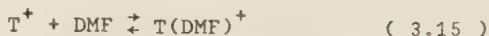
Hierin ist ϵ der Extinktionskoeffizient, d die Schichtdicke.

Die Beziehung Gl. (3.14), die in etwa vom Ionogen Trityltrifluoracetat in DMF erfüllt wird, liefert ebenfalls für die Absorption bei ca. 405 nm den sehr kleinen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 0.99 \pm 0.3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Der große Fehler läßt sich zum einen durch die extreme Hydrolyseempfindlichkeit des Ionogens, zum andern durch einen eventuellen Einfluß des Carbokations auf die Absorptionsbande erklären. Die Zugabe von Dimethylformamid zu einer Lösung von Trityltrifluoracetat in Acetonitril bewirkt also ein Verschwinden der Carbeniumionen.

Eine Möglichkeit wäre, daß das Dissoziationsgleichgewicht in Richtung des undissoziierten Ionogens verschoben würde - bei dem dipolaren aprotischen Lösungsmittel DMF mit relativ großer Dielektrizitätskonstante (51) recht unwahrscheinlich. Die zweite in Betracht zu ziehende Überlegung wäre die Bildung einer neuen Spezies, eines vierbindigen geladenen Carbokations mit DMF als Donor, welches nicht die typische Extinktion der Carbeniumionen zeigt. Leitfähigkeitsmessungen von 0.05 - 0.1 M Trityltrifluoracetat in Dimethylformamid (34) zeigen eine spezifische Leitfähigkeit von $5 - 7 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, eine Größenordnung, die auf die Existenz einer geladenen Spezies hinweist.

Dem Dissoziationsgleichgewicht (Gl. 3.11) ist also ein Gleichgewicht nachgeschaltet, das die Triphenylcarbeniumionen abfängt und zu vierbindigen Carbokat-

ionen "solvatisiert":



Bevor die Wechselwirkungen zwischen DMF und dem Tritylkation in Acetonitril untersucht werden, soll die Thermodynamik in eben diesem Lösungsmittel aufgeklärt werden.

3.2.2 UV-Vis-Spektroskopische Untersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen an Tritylperchlorat in Dimethylformamid

Tritylperchlorat, das sich in Dimethylformamid mit gelber Farbe löst, zeigt für den ersten Augenblick überraschend - im Gegensatz zu dem in Abschnitt 3.2.1 gesagten - das typische Spektrum, wie man es für das Carbeniumion erwartet. Allerdings ist die Extinktion wesentlich geringer, als man von der Einwaagekonzentration errechnet.

Die Tritylionen mit ihrem großen Extinktionskoeffizienten liefern also die beobachtbare Bande. Deshalb ist es möglich, für Gl. (3.15) die thermodynamischen Parameter zu bestimmen (Abb. 3.2.3):

$$K = \frac{[T^+(DMF)]}{[T^+][DMF]} \quad (3.16)$$

Mit der Einwaagekonzentration c_0 und der spektroskopisch gemessenen aktuellen Konzentration an Carbeniumion T^+ ergibt sich aus Gl. (3.16):

$$K = \frac{[c_o - T^+]}{[T^+][DMF]} \quad (3.17)$$

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten lassen sich die thermodynamischen Größen errechnen:

$$K_{25^\circ\text{C}} = 36 \pm 1 \text{ M}^{-1}; \Delta H^\circ = -20.6 \pm 0.7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = -40 \pm 9 \text{ J/K mol}$$

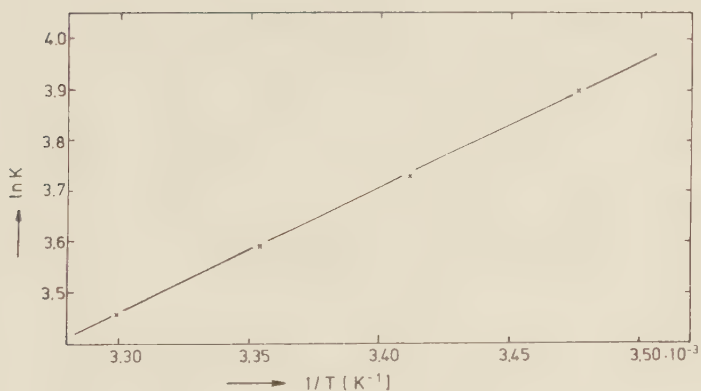


Abb. 3.2.3 : Die Temperaturabhängigkeit der Bildungskonstante des T^+ -DMF-Addukts (Gl. 3.16 bzw. 3.17)

Bei der Bildung des vierbindigen Carbokations aus dem Carbeniumion (Gl. 3.15) handelt es sich um eine exotherme Reaktion. Die negative Bildungsentropie kennzeichnet die zunehmende Ordnung, die durch Koordination des DMF-Moleküls geschaffen wird.

Wie Leitfähigkeitsmessungen in Abschnitt 2.2.2 gezeigt haben, verhält sich Tritylperchlorat in Dimethylformamid wie ein starker Elektrolyt. Für die Leitfähigkeit des Tritylperchlorats, bei 25° C liegen in einer Lösung von $3 \cdot 10^{-2}$ M Tritylperchlorat weniger als 0.3 % als Carbeniumionen vor, ist überwiegend das vierfach gebundene Carbokation verantwortlich.

Untersuchungen in reinem Dimethylformamid lassen Aussagen über Vorgänge im "inner sphere"-Bereich des Carbokations zu. Um weitergehende Informationen über die Stöchiometrie des gebildeten Addukts zu erhalten, sind Messungen in anderen Lösungsmitteln erforderlich. Nur so sind vergleichbare Konzentrationen der beiden Reaktionspartner DMF und Tritylperchlorat in einem weiten Bereich variierbar.

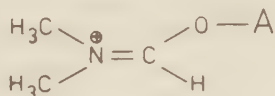
3.3. NMR-spektroskopische Untersuchungen an Tritylperchlorat und Dimethylformamid in Acetonitril

Bei den Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen DMF und dem Tritylkation mittels ¹H-NMR-Spektroskopie wurden jeweils die leicht beobachtbaren Methylgruppen am DMF-Molekül herangezogen. Das Formylproton lag meist unter den sehr komplexen Signalen der aromatischen Protonen und entzog sich so der Beobachtung.

Erleichtert werden die Messungen am DMF dadurch, daß auf Grund der Mesomeriestabilisierung für die



Rotation der $(\text{H}_3\text{C})_2\text{-N}$ -Gruppe eine hohe Rotationsbarriere besteht. So wurden für die Rotation des Säureamids bei 119° C eine Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ von 87.5 kJ/mol (52) und eine Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ von 82.0 kJ/mol (53) bestimmt. Eine Koordination des DMF-Moleküls mit einem Akzeptor A sollte, wie für das kleine Proton von Huisgen (54, 55) gezeigt wurde, über das Sauerstoffatom statt-



finden. Dabei wird der Doppelbindungscharakter der C - N -Bindung und damit die Rotationsbarriere erhöht (56).

Aus diesem Grund können für das freie und gebundene DMF-Molekül separate Signale für die zum Sauerstoff cis- und trans-ständige Methylgruppe gefunden werden.

3.3.1 Temperaturabhängige Verschiebungsmessungen an Tri- tylperchlorat und Dimethylformamid in Acetonitril

Gibt man zu einer Lösung von DMF in Acetonitril Tri-tylperchlorat, so erfahren die Methylgruppen am DMF eine merkliche Tieffeldverschiebung. Eine Temperaturerniedrigung vergrößert diese Tieffeldver-

schiebung, zugleich verringert sich der Abstand zwischen den Methylsignalen (Abb. 3.3.1). Eine weitere Temperaturniedrigung läßt die Verschiebung des rechten Signals die des linken "überholen", anschließend nähern sich beide Signale einem Grenzwert.

Dieses beobachtete Phänomen ist auf eine Wechselwirkung von DMF mit den Carbeniumionen zurückzuführen, wobei allerdings ein schneller Austauschprozess anzunehmen ist.

Nach Gl.(3.10) findet man für die Methylgruppen je ein ausgemittelttes Signal, dessen Verschiebungsteile aus mindestens zwei unterschiedlichen Positionen für die Methylgruppen stammen. Der hochfeldverschobene Anteil rührt vom freien, der tieffeldverschobene vom am Carbokation gebundenen DMF. Untersuchungen an Magnesium/Methanol-Komplexen zeigen beispielhaft, daß durch Koordination an kationischen Zentren Tieffeldverschiebungen bewirkt werden (57). Da bei sinkender Temperatur die Signale nach tiefem Feld verschoben werden, muß bei tiefer Temperatur die Position bei tieferem Feld stärker populiert werden.

Nimmt man als Wechselwirkung zwischen Tritylkation und DMF-Molekül gemäß Gl. (3.15) die Bildung eines 1:1 Addukts an (18), so läßt sich für die Verschiebung schreiben:

$$\Delta = \frac{c_1}{c_D} \Delta_1 + \frac{c_D - c_1}{c_D} \Delta_2 \quad (3.18)$$

Dabei ist Δ_1 die aus der Extrapolation auf tiefe Temperaturen erhaltene Verschiebung für das gebundene DMF-Molekül, Δ_2 die ohne Zugabe von Tri-

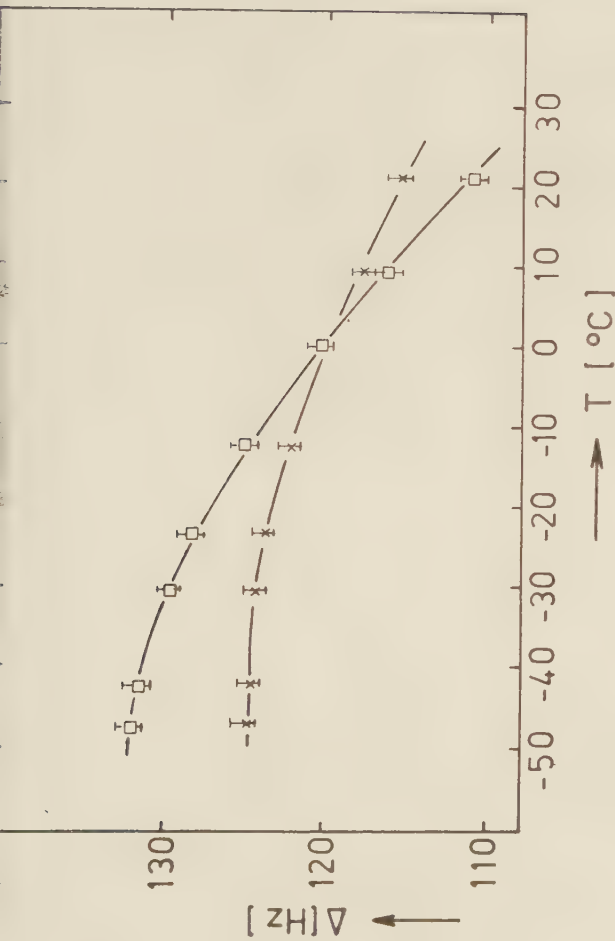


Abb. 3.3.1 : Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der beiden Methylsignale einer 0.12 M Lösung von DMF in Deuteroacetonitril (bezogen auf das Quintett des Lösungsmittels) unter Zugabe von 0.14 M Tritylperchlorat

tylperchlorat gemessene Verschiebung des freien DMF in Acetonitril, c_D die Einwaagekonzentration (Bruttokonzentration) an DMF.

Somit läßt sich die Konzentration an Carbokation-DMF-Addukt bestimmen und mit der Einwaagekonzentration c_T die Gleichgewichtskonstante K ermitteln.

$$K = \frac{c_1}{(c_T - c_1)(c_D - c_1)} \quad (3.19)$$

Der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der beiden ausgemittelten Methylsignale entspricht eine Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten. Daraus lassen sich die thermodynamischen Daten bestimmen (Abb. 3.3.2, Tabelle 3.3.1).

		rechtes Signal (bei 25° C) Abb. 3.3.1:	linkes Signal (bei 25° C) Abb. 3.3.1:
Δ_1	[Hz]	137.6	127.1
Δ_2	[Hz]	78.8	90.4
$K_{25^\circ\text{C}}$	[M ⁻¹]	15 ± 5	33 ± 10
ΔH°	[kJ/mol]	-38 ± 10	-39 ± 10
ΔS°	[J/Kmol]	-108 ± 30	-105 ± 30

Tabelle 3.3.1 : Die chemischen Verschiebungen der (CH₃)₂-Gruppe (bezogen auf das Quintett von Deuteroacetonitril) im freien und koordinierten DMF und die daraus ermittelten thermodynamischen Parameter

Von besonderem Interesse, vor allem hinsichtlich späterer kinetischer NMR-Untersuchungen ist die

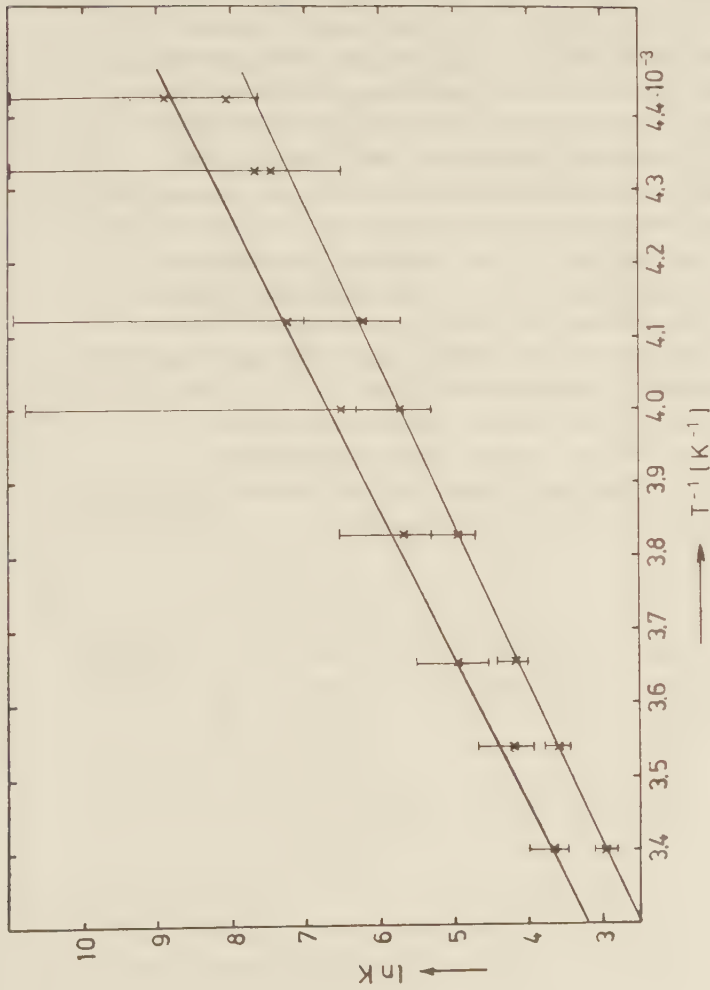
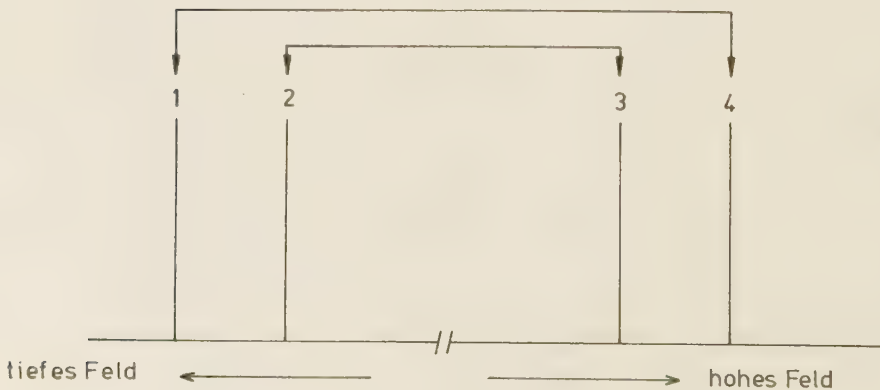


Abb. 3.3.2 : Die Temperaturabhängigkeit der Bildungskonstanten für die Bildung des Trityl-DMF-Addukts aus den Verschiebungsmessungen

Tatsache, daß die beiden Verschiebungen "Überkreuz" verlaufen.

Bei Raumtemperatur liegt überwiegend freies Dimethylformamid in Lösung vor. Mit abnehmender Temperatur nähert sich die chemische Verschiebung einem Grenzwert (Abb. 3.3.1), woraus gefolgert werden kann, daß bei tiefen Temperaturen DMF praktisch quantitativ gebunden ist. Abhängig vom Verhältnis zwischen freiem und gebundenem DMF trägt zur ausgemittelten Verschiebung der beiden Methylgruppen bei hohen Temperaturen mehr das freie, bei tiefen eher das gebundene DMF bei. Für das (bei Raumtemperatur) linke Signal (Abb. 3.3.1 x) bedeutet dies, daß es sich von der Position Δ_2 asymptotisch der Position Δ_1 nähert. Das Gleiche gilt für das (bei Raumtemperatur) rechte Signal (Abb. 3.3.1 $\square$). Aus dem bei hohen Temperaturen hochfeldverschobenen Signal (4) wird bei tiefen Temperaturen das am stärksten tieffeldverschobene (1) und aus (3) wird (2), wie die folgende Skizze zeigt:



Diese Beziehung wird später für die Aufstellung der Austauschmatrix (45) für die DMF-Mobilität äußerst nützlich sein.

Die Gleichgewichtskonstanten für die Bildung des T^+ -DMF-Addukts in Tabelle 3.3.1 müßten eigentlich für das rechte und linke Signal identisch sein. Bei tiefen Temperaturen wird jedoch eine Diskrepanz beobachtet, die größer ist als die Fehlergrenzen. Das hier benutzte Abschätzungsverfahren berücksichtigt demnach nicht alle in Lösung vorhandenen Wechselwirkungen.

Um einen genaueren Einblick in die stöchiometrischen Verhältnisse des Addukts aus Tritylperchlorat - DMF in Acetonitril zu gewinnen, sollen bei tiefer Temperatur, also bei Verhältnissen, in denen K (Gl. 3.19) groß ist, Verschiebungsmessungen unter Variation der DMF-Konzentration durchgeführt werden.

3.3.2 Verschiebungsmessungen an Dimethylformamid in Lösungen von Tritylperchlorat in Acetonitril unter DMF-Zugabe

Theoretische Überlegungen zur Bildung eines 1:1 Addukts

Legt man der Reaktion zwischen Tritylperchlorat und DMF (Gl. 3.15) zugrunde, ist es möglich, bei bekannter Einwaagekonzentration an Perchlorat c_T , Dimethylformamid c_D und Gleichgewichtskonstanten K die aktuelle Konzentration c_1 an Trityl-DMF-Addukt zu berechnen (Gl. 3.20).

$$c_1 = + \sqrt{-c_O c_T + \frac{1}{4} (c_D + c_T + \frac{1}{K})^2} + \frac{1}{2} (c_D + c_T + \frac{1}{K}) \quad (3.20)$$

Eingesetzt in Gl. (3.18) ergibt sich bei einer angenommenen Verschiebung $\Delta_{1,2}$, bekanntem K und c_D die mittlere Verschiebung als Funktion z. B. der Einwaagekonzentration an DMF c_D . Der Schnittpunkt mit der Ordinate liefert eine weitere Information über das Wertepaar K und Δ_1 .

$$\lim_{c_D \rightarrow 0} \Delta = \left[\frac{\left(\frac{c_T}{2} - \frac{1}{2K} \right)}{\sqrt{\frac{c_T^2}{K^2} + \frac{1}{K^2} + \frac{2c_T}{K}}} + \frac{1}{2} \right] (\Delta_1 - \Delta_2) + \Delta_2 \quad (3.21)$$

Wie eine Modellrechnung in Abb. (3.3.3, a) zeigt, liefert bei genügend großem K (ein großer Unterschied in Δ_1 und Δ_2 vorausgesetzt) die ausgemittelte chemische Verschiebung eine charakteristische Kurvenform mit einem ausgeprägtem Knick bei einem Verhältnis Tritylperchlorat - DMF von 1:1. Kleinere Gleichgewichtskonstanten bringen den Knick zum Verschwinden (Abb. 3.3.3, b).

Umgekehrt sollte es möglich sein, durch solche Messungen Gleichgewichtskonstanten und chemische Verschiebungen zu ermitteln. Der Ordinatenabschnitt dient, wenn eine chemische Verschiebung Δ_2 bekannt ist, der Ermittlung von Wertepaaren aus Δ_1 und K; anschließendes Einsetzen in Gl. (3.20) und Gl. (3.18) ergibt bei bekanntem c_T Kurven $\Delta = f(c_D)$, wobei die experimentelle Kurve durch passende Wertepaare gefittet werden kann.

Verschiebungsmessung von Dimethylformamid in Acetonitril in Gegenwart von Tritylperchlorat

In einer Lösung von Tritylperchlorat in Acetonitril wurde bei einer Temperatur, bei der die Gleichge-

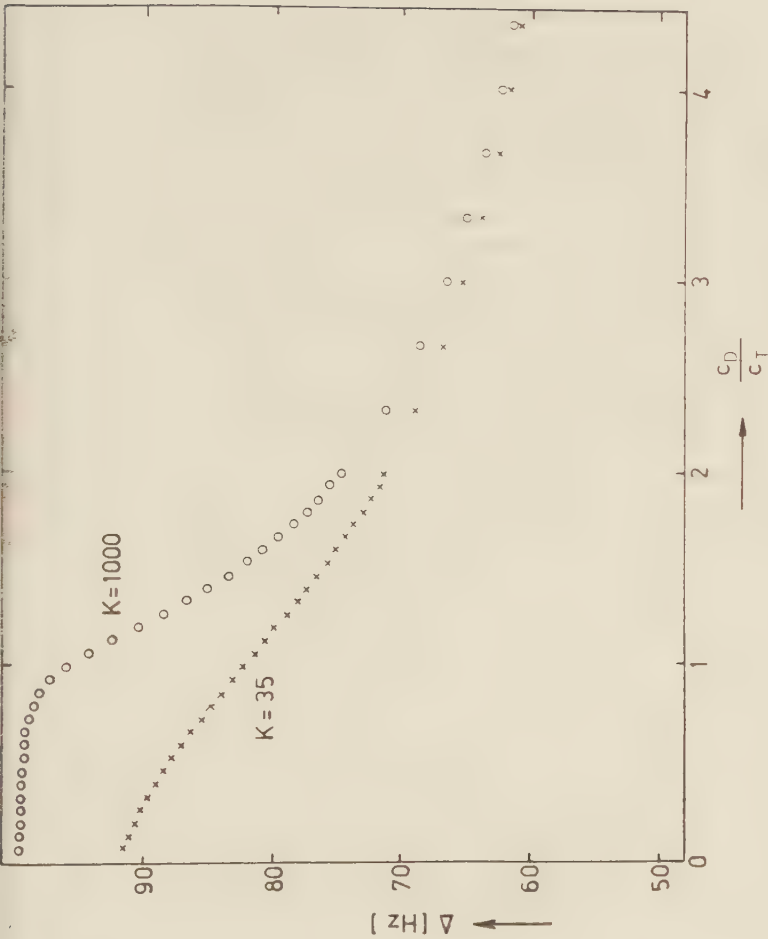


Abb. 3.3.3 : Berechnete ausgemittelte chemische Verschiebung Δ eines Signals, welches sich aus den beiden Verschiebungen $\Delta_1 = 100$ Hz, $\Delta_2 = 50$ Hz für die Bildungskonstanten $K = 1000$ M^{-1} und 35 M^{-1} in Abhängigkeit vom Verhältnis c_D/c_T

wichtskonstante K (Gl. 3.16) entsprechend groß ist (-44°C), durch Zugabe von DMF dessen Konzentration erhöht und die Verschiebung beider Methylgruppen bezüglich des Quintetts des Trideuteroacetonitrils vermessen.

Nach Gl. (3.21) liefert der Extrapolationsprozess $c_{\text{DMF}} \rightarrow 0$ Wertepaare von K und Δ_1 (DMF gebunden), da die chemische Verschiebung des freien DMF und die Einwaage an Tritylperchlorat c_T bekannt ist. Eine Eindeutigkeit wird durch die experimentelle Kurvenform festgelegt. Das beobachtete Plateau weist auf eine große Bildungskonstante, der gut ausgeprägte Knick auf die Bildung eines 1:1-Addukts hin.

Erstaunlicherweise zeigt jedoch die Verschiebung des anderen Methylsignals ein völlig abweichendes Verhalten bei DMF-Zugabe (Abb. 3.3.4, x): von einem niedrigen Anfangswert ausgehend durchläuft sie ein Maximum und nähert sich (wie Signal o) asymptotisch dem Verschiebungswert für die Methylgruppe am freien DMF. Da dieses Verhalten eindeutig von der DMF-Konzentration abhängt, handelt es sich nicht um ein intra-, sondern um ein intermolekulares Phänomen. Fünf Modelle sind denkbar, die dieses Verhalten beschreiben könnten:

- 1) Wechselwirkung der freien DMF-Moleküle untereinander
- 2) Wechselwirkung des Carbokations mit Acetonitril
- 3) Wechselwirkung des Tritylkation-DMF-Addukts mit einem weiteren DMF-Molekül
- 4) Einfluß des Perchlorations: Solvatisierung mit DMF oder Ionenpaarbildung
- 5) Wechselwirkung des Tritylkation-DMF-Addukts mit einem weiteren Carbeniumion



Abb. 3.3.4 : Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen beider Methylgruppen in Dimethylformamid bezogen auf das Quintett in CD_3CN in einer Lösung von 0.11 M Tritylperchlorat in CD_3CN vom Verhältnis c_D/c_T bei $-44^\circ C$; die durchgezogenen Linien geben die berechneten Kurven wieder.

Die beobachtete ausgemittelte chemische Verschiebung setzt sich dabei nicht aus zwei, sondern aus drei Einzelverschiebungen zusammen.

- Zu 1 : Wie Abb. (3.3.5) zeigt, ergibt sich für die chemische Verschiebung der beiden Methylsignale von Dimethylformamid in Acetonitril keine Konzentrationsabhängigkeit. Man kann daher ausschließen, daß freies DMF miteinander wechselwirkt.
- Zu 2 : Um Wechselwirkungen des Tritylkation-DMF-Addukts mit Acetonitril auszuschließen, wurden Lösungen von Tritylperchlorat in Acetonitril unter DMF-Zugabe vermessen. Als interner Standard diente Cyclohexan, als interne Locksubstanz Benzol. Die Änderungen in der chemischen Verschiebung des Acetonitrils bezogen auf Cyclohexan bei Zugabe von Tritylperchlorat und DMF lag innerhalb der Fehlergrenze; d. h. derartige Wechselwirkungen sind auszuschließen.
- Zu 3 : Die Wechselwirkungen des vierbindigen Carbokations mit einem weiteren DMF-Molekül erscheint auf den ersten Blick plausibel. Versucht man, die experimentellen Kurven mit berechneten zu fitten, ist das nicht möglich. Denn dann tritt bei den berechneten Kurven der charakteristische Knick bei einem Verhältnis c_{DMF}/c_T von 2:1 auf.
- Zu 4 : Durch Verschiebungsmessungen in verschiedenen konzentrierten Lösungen von Tetrabutylammoniumperchlorat (Abb. 3.3.5) in Acetonitril konnte bei Zugabe von DMF keine Konzentrationsabhängigkeit für die Verschiebung der beiden Methylgruppen gefunden werden, was auf eine

Solvatation des Perchlorations durch DMF-Moleküle hingewiesen hätte.

Leitfähigkeitsmessungen von Lösungen von Tritylperchlorat in Acetonitril zeigten bei Zugabe von DMF keine Änderungen der Leitfähigkeit, die auf eine Ionenpaarbildung zurückgeführt werden könnte.

Zu 5 : Eine letzte mögliche Erklärung für das ungewöhnliche Verschiebungsverhalten der Methylgruppe stellt die Wechselwirkung zwischen dem Tritylcarbokation-DMF-Addukt mit einem weiteren Carbeniumion dar. Gl. (3.15) ist dabei ein weiteres Gleichgewicht nachgeschaltet:



Bei geringer DMF-Konzentration, wenn also noch viele Carbeniumionen vorliegen, wird hauptsächlich nach Gl. (3.22) das $T(DMF)T^{2+}$ -Addukt gebildet, eine Konzentrationszunahme an DMF verschiebt das Gleichgewicht in Richtung $T(DMF)^+$.

Kation-Kation Wechselwirkungen wurden auch zwischen Carbeniumionen $(CF_3C_6H_4(C_6H_5)_2C)^+$ in aziden Medien beobachtet (61).

Eine Behandlung des Problems unter diesen Gesichtspunkten liefert als einziges einfaches Modell eine Lösung, die die experimentellen Gegebenheiten am treffendsten beschreibt (Abb. 3.3.4, durchgezogene Linien). Die mathematische Behandlung findet sich in Anhang 1, Rechenprogramm in "Delta als $f(c_D)$,

T2(DMF)".

Dieses Modell steht auch nicht im Widerspruch zum Verhalten des (bei Raumtemperatur) linken Signals. Dessen Konzentrationsabhängigkeit läßt sich auch durch dieses Modell wiedergeben. Man muß nur die Verschiebung der einen Methylgruppe im Teilchen $T(DMF)^+$ und $T(DMF)T^{2+}$ gleichsetzen. Die Gleichgewichtskonstante K_1 stimmt dann mit dem aus den temperaturabhängigen Messungen gewonnenen (Abschnitt 3.3.1) Wert überein. Die zweite Gleichgewichtskonstante K_2 tritt nur bei einem sehr kleinen Verhältnis c_{DMF}/c_T signifikant in Erscheinung, da dann der Reaktionspartner Carbeniumion in großer Konzentration vorliegt (Tabelle 3.3.2).

	Δ [Hz]	Δ [Hz]
$K_1 = 2000 \pm 500 \quad [M^{-1}]$	125.8	137
$K_2 = 25 \pm 5 \quad [M^{-1}]$	125.8	119

Tabelle 3.3.2 : Die chemischen Verschiebungen (bezogen auf das Quintett von CD_3CN) und die Gleichgewichtskonstanten für die Gl. (3.15) und (3.22) bei $T = -44^\circ C$

Um die Fragen zum System Tritylion - DMF vollständig zu klären, ist es zweckmäßig, unmittelbar das Addukt nachzuweisen und die Reaktion kinetisch zu analysieren. Dazu soll ein Lösungsmittel mit genügend tiefem Festpunkt herangezogen werden, wofür sich CD_2Cl_2 (76) anbietet.

3.4. Thermodynamische und kinetische Untersuchungen der Wechselwirkungen von Dimethylformamid mit Tritylperchlorat in Dideuteromethylenchlorid

3.4.1 Experimentelle Befunde

Man kann in Lösungen von Tritylperchlorat in CD_2Cl_2 NMR-spektroskopisch das Verhalten beider Methylgruppen bei Temperaturerniedrigung untersuchen. Dabei findet man bis ca. -80°C eine weitaus geringere temperaturabhängige Verschiebung als in Acetonitril. Als interner Standard wurde das Triplet des deuterierten Dichlormethans herangezogen. Bei weiterer Temperaturerniedrigung verbreitert sich das Signal und spaltet anschließend in vier getrennte Signale auf (Abb. 3.4.1). Signale 3 und 4 in Abb. (3.4.1) entsprechen in ihrer chemischen Verschiebung den Methylsignalen im freien DMF in Methylenchlorid; die Signale 1 und 2 sind tiefelfeldverschoben und dem am Triphenylcarbeniumion koordinierten DMF-Molekül zuzuordnen. Abb. 3.4.2 zeigt ein ^1H -NMR-Spektrum bei tiefer Temperatur, in dem neben dem gebundenen (a) und freien (b) DMF noch deutlich die Struktur im Aromatenbereich für das Carbeniumion (c) und das vierbindige Carbokation (d) zu erkennen ist. Für die Linienbreiten ist anzumerken, daß durch Restkopplungen mit dem Formylproton unterschiedliche natürliche Linienbreiten auftreten. Aus der Integration der Signale a - d läßt sich entnehmen, daß jeweils ein DMF-Molekül mit einem Carbokation wechselwirkt.

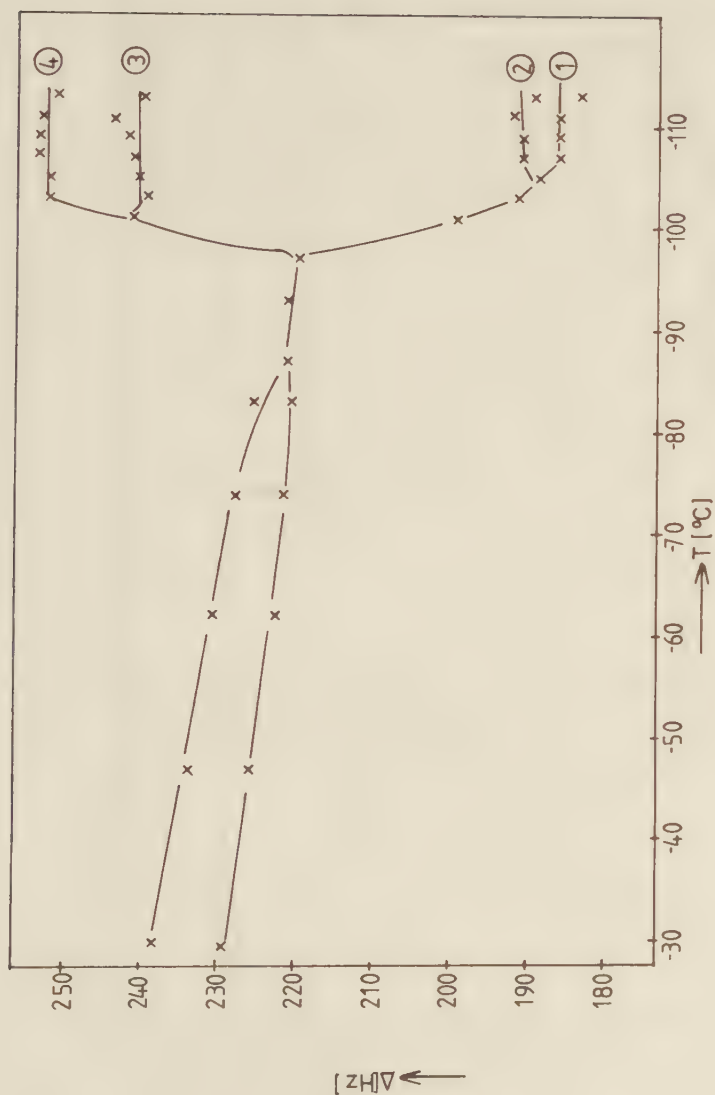


Abb. 3.4.1 : Chemische Verschiebung der $(CH_3)_2$ -Gruppe einer Lösung von 0.06 M Tritylperchlorat und 0.08 M DMF in Abhängigkeit von der Temperatur (Standard: Triplet von CD_2Cl_2) in Dideuteromethylchlorid

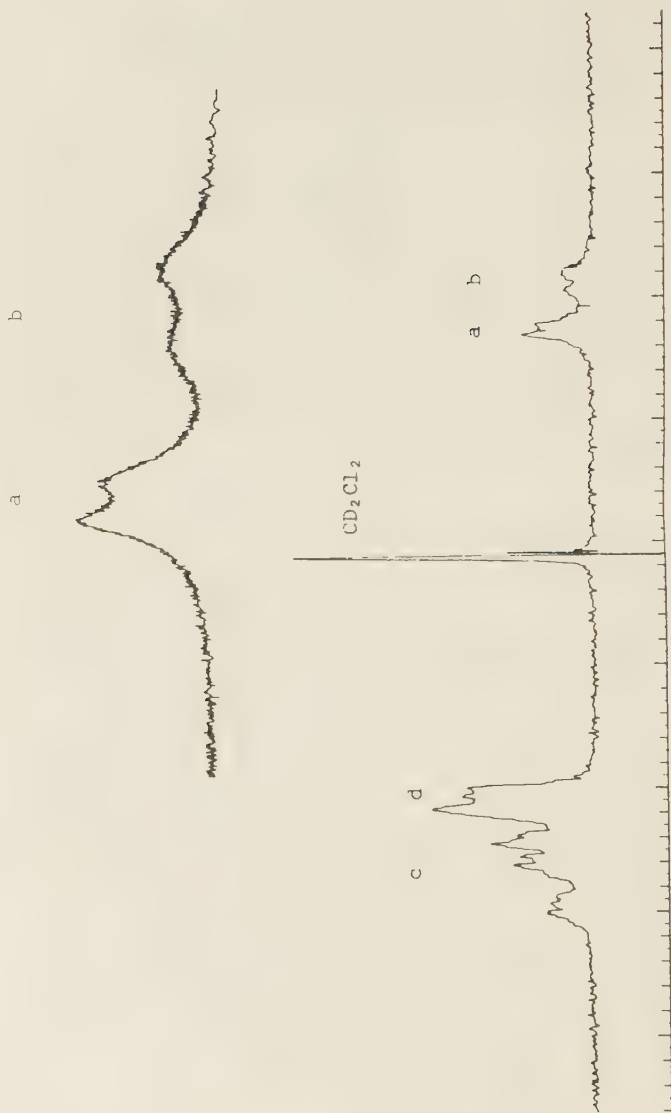


Abb. 3.4.2 : ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von 0.03 M DMF und 0.04 M Tritylperchlorat in CD_2Cl_2 bei -111°C

3.4.2 Thermodynamische Parameter für die Reaktion zwischen Tritylperchlorat und DMF in CD_2Cl_2

Aus der Kenntnis der chemischen Verschiebungen der $(\text{CH}_3)_2\text{-N}$ -Gruppen für das freie, koordinierte und ausgemittelte DMF-Signal läßt sich nach Gl. 3.18 und 3.19 die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des Trityl-DMF-Addukts bestimmen. Die Temperaturabhängigkeit ergibt weitere thermodynamische Größen (Abb 3.4.3):

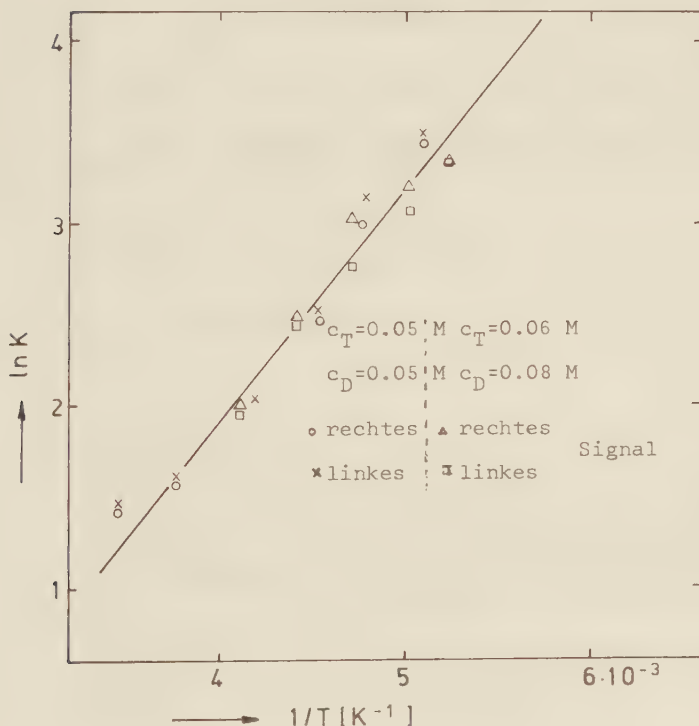


Abb. 3.4.3 : Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Bildung des Trityl-DMF-Addukts in Methylenchlorid aus Verschiebungsmessungen, $c_{T,D}$ Einwaagekonzentration Tritylperchlorat, DMF

$$K_{25^{\circ}\text{C}} = 2.9 \pm 0.3 \text{ M}^{-1} \quad \Delta H^{\circ} = -10.5 \pm 1.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^{\circ} = -26 \pm 9 \text{ J/Kmol}$$

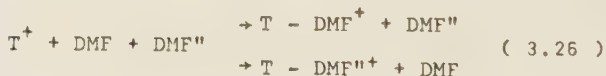
3.4.3 Kinetische Analyse

Für den Austausch von Dimethylformamid am Tritylkation sind zwei Mechanismen vorstellbar, ein Austausch über einen S_N2 -artigen Übergangszustand (Gl. 3.23, 3.24) oder über eine S_N1 -artige Zwischenstufe (Gl. 3.25, 3.26).

S_N2 :



S_N1 :



Eine Unterscheidungsmöglichkeit kann die Abhängigkeit der Lebensdauer des koordinierten DMF-Moleküls von der Konzentration des freien DMF sein, wie die folgenden Überlegungen zeigen.

Bei beiden Mechanismen gilt für das Abklingen der Magnetisierung des DMF im Addukt:

$$-\frac{d}{dt} G_{\text{T-DMF}^+} = \frac{1}{\tau_k} G_{\text{T-DMF}^+} \quad (3.27)$$

S_N2 :

Für das Abklingen der zu den Konzentrationen pro-

portionalen Magnetisierung G läßt sich die folgende kinetische Gleichung formulieren:

$$-\frac{dc_{T\text{-DMF}^+}}{dt} = k'_{12} [T\text{-DMF}^+] [DMF] \quad (3.28)$$

Koeffizientenvergleich Gl. (3.27) und Gl. (3.28) liefert:

$$\frac{1}{\tau_k} = k'_{12} [DMF] \quad (3.29)$$

S_{N1} :

In diesem Fall läßt sich der Vorgang gemäß einer Reaktion erster Ordnung formulieren:

$$-\frac{d}{dt} [T\text{-DMF}^+] = k_{21} [T\text{-DMF}^+] \quad (3.30)$$

Durch Vergleich von Gl. (3.27) und Gl. (3.30) erhält man:

$$\frac{1}{\tau_k} = k_{21} \quad (3.31)$$

Je nach Abhängigkeit der Verweildauer des koordinierten DMF-Moleküls von der Konzentration an freien DMF sollte es möglich sein, zwischen den Mechanismen zu unterscheiden.

Analoge Betrachtungen können über die Verweildauer des freien Dimethylformamids durchgeführt werden. Unabhängig vom Mechanismus gilt wiederum:

$$-\frac{d}{dt} G_{DMF} = \frac{G_{DMF}}{\tau_f} \quad (3.32)$$

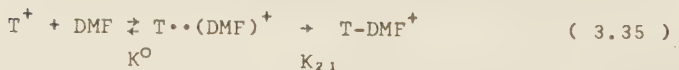
Im einfachsten Fall kann man für die Rekombination einen bimolekularen Mechanismus annehmen:

$$-\frac{d \text{ DMF}}{dt} = k_{12} [T^+] [\text{DMF}] \quad (3.33)$$

Ein Vergleich zwischen Gl. (3.32) und (3.33) liefert:

$$\frac{1}{\tau_f} = k_{12} [T^+] \quad (3.34)$$

Bei einer detaillierteren Betrachtung kann man beim Assoziationsprozess zwischen T^+ und DMF ein schnelles vorgelagertes Gleichgewicht annehmen:



Hieraus erhält man für $1/\tau_f$ (59):

$$\frac{1}{\tau_f} = \frac{k_{21}' k^0 [T^+]}{1 + k^0 [T^+]} \quad (3.36)$$

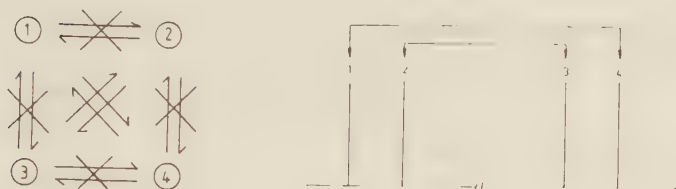
Für schwache Assoziation ($k^0 [T^+] \ll 1$) erhält man wieder Gl. (3.34).

Bei einem Gesetz zweiter Ordnung für die Rekombination besteht also eine lineare Beziehung zwischen der Lebensdauer des freien DMF und der Konzentration der freien Tritylionen.

Zur Ermittlung der kinetischen Parameter wurde eine Reihe unterschiedlicher Konzentrationen an DMF und Tritylperchlorat vermessen.

Da insgesamt vier verschiedene Methylsignale auf-

treten, handelt es sich allgemein um einen 4-Spin-Fall.



Wie in Abschnitt 3.3 dargestellt, ist jedoch die Zahl der Austauschmöglichkeiten auf Grund der hohen Rotationsbarriere stark eingeschränkt. Ein Austausch der Positionen $1 \leftrightarrow 2$ und $3 \leftrightarrow 4$ tritt also nicht auf. Wie temperaturabhängige Verschiebungsmessungen (Abschnitt 3.3.1) gezeigt haben, besteht dagegen eine Beziehung zwischen den Positionen 1 und 4 bzw. 2 und 3.

Ein weiteres Argument für das Vorliegen eines $1 \leftrightarrow 4$ bzw. $2 \leftrightarrow 3$ Austauschs liefert das Aufspaltungsmuster Abb. 3.4.1. Es zeigt sich, daß die chemische Verschiebung des einen ausgemittelten Signals aus den Verschiebungen der Signale 1 und 4, die des anderen aus den Signalen 2 und 3 besteht (Hebelgesetz, Gl. 3.10).

Bei Kenntnis dieser Beziehungen wird es möglich, die experimentellen Spektren rechnerisch auszuwerten (60). Die Verweildauern für freies und koordiniertes DMF finden sich für eine Reihe unterschiedlicher Konzentrationen in Tabelle 3.4.1. In den Abb. 3.4.4 - 3.4.8 finden sich für verschiedene Temperaturen die experimentellen und die theoretisch berechneten NMR-Spektren mit den jeweils verwendeten Daten.

Nach (Abb. 3.4.9) ist $1/\tau_k$ innerhalb der Fehlergren-

T [°C]	c _T = 0.059 M		c _T = 0.041 M		c _T = 0.042 M		c _T = 0.039 M	
	c _D = 0.083 M		c _D = 0.030 M		c _D = 0.121 M		c _D = 0.081 M	
	1/τ _k [s ⁻¹]	1/τ _f [s ⁻¹]	1/τ _k [s ⁻¹]	1/τ _f [s ⁻¹]	1/τ _k [s ⁻¹]	1/τ _f [s ⁻¹]	1/τ _k [s ⁻¹]	1/τ _f [s ⁻¹]
-109	22.3	20.6	23.0	29.3	17	4.4	21.0	10.8
-107	27.8	25.3	28.3	35.4	20.0	5.1	26.0	13.2
-105	55.3	46.6	37.0	41.1	24.0	6.5		
-103	67.5	58.8	67.0	54.8	35.0	9.3		
-101							59.0	72.5
-100					58.0	14.7	63.0	30.0
-99								
-98					75.0	18.8		
-97	135	101.8	108.0	87.0			95.0	44.7
-94			212	153.5			250.0	107.0
-93	360	240						
-90			350	251				
-89							430	175.6
-87	1000	618						
-85			1120	747				
-83	1900	1060					1800	700
-79			4100	2513				
-74	4500	2423						
-62	27500	13275						

Tabelle 3.4.1 : Experimentell ermittelte Verweildauern von koordiniertem und freiem DMF in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Konzentrationen

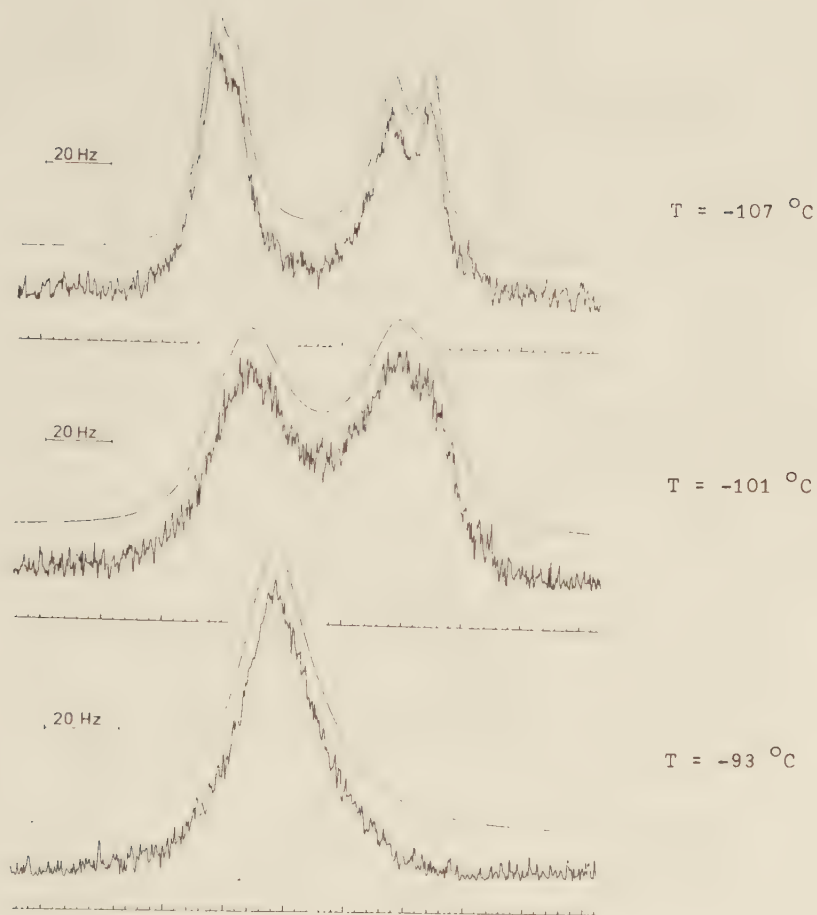


Abb. 3.4.4 - 3.4.6 : Experimentelle und simulierte Spektren von 0.059 M Tritylperchlorat und 0.083 M DMF in CD_2Cl_2

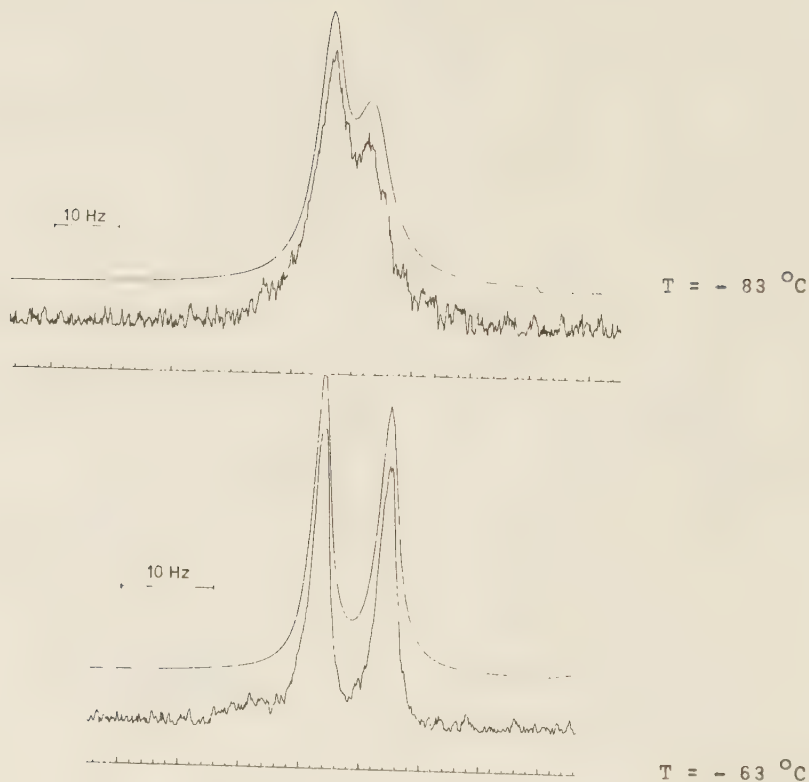


Abb. 3.4.7 - 3.4.8 : Experimentelle und simulierte Spektren von 0.059 M Tritylperchlorat und 0.083 M DMF in CD_2Cl_2

zen unabhängig von der Konzentration an freiem DMF, so daß ein S_N1 -Mechanismus für den Dissoziationsprozess vorliegt.

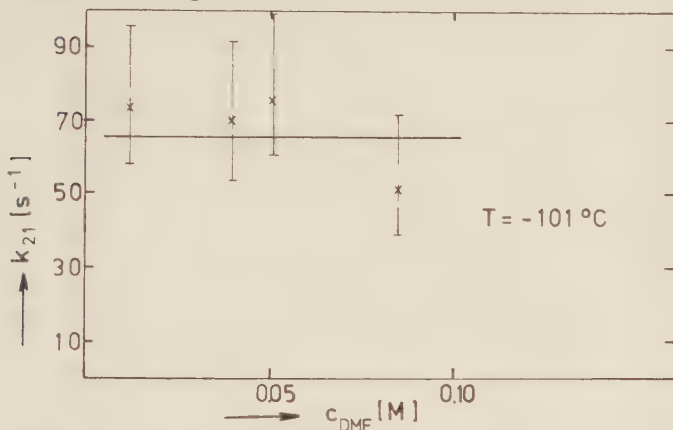


Abb. 3.4.9 : Die Abhängigkeit der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} von der DMF-Konzentration

Aus einer Arrheniusauftragung Abb. (3.4.10) lassen sich die Aktivierungsparameter für die Dissoziation ermitteln.

$k_{21}(25^{\circ}C)$	$\Delta H_{21}^{\ddagger}$	$\Delta S_{21}^{\ddagger}$
$[s^{-1}]$	$[kJ/mol]$	$[J/Kmol]$
$4.18 \cdot 10^7$	43.6 ± 5	48 ± 15

Nach Gl. (3.36) sollte ein linearer Zusammenhang zwischen der reziproken Lebensdauer des freien DMF und der Konzentration an Tritylkation bestehen, aus der sich die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante ermitteln läßt.

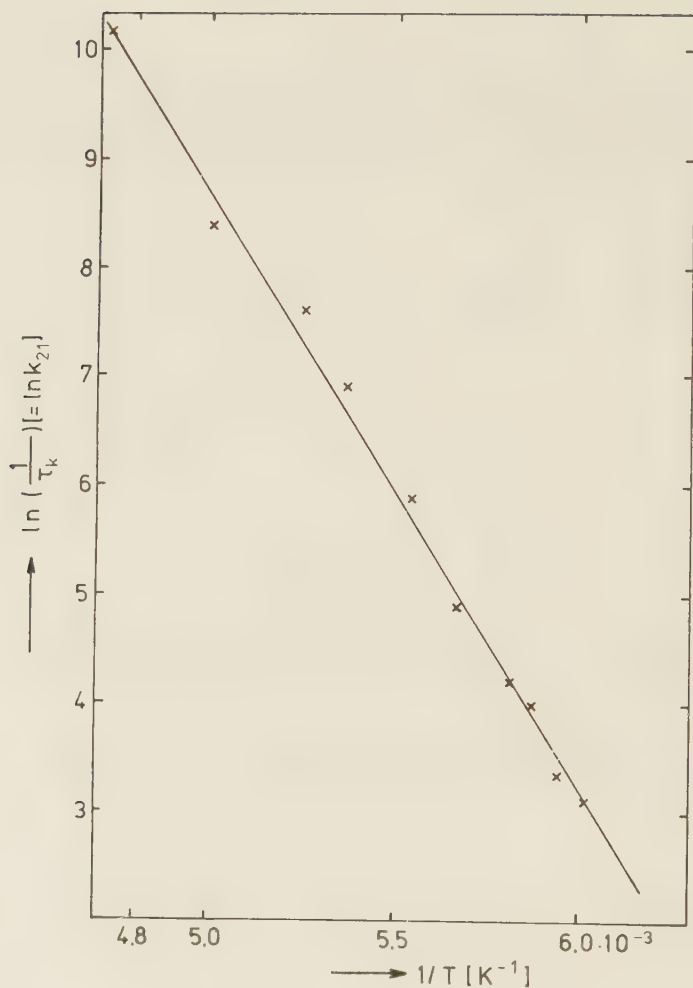


Abb. 3.4.10 : Abhängigkeit der Verweildauer des koordinierten DMF-Moleküls von der Temperatur in einer Lösung von 0.06 M Tritylperchlorat und 0.08 M DMF in CD_2Cl_2

Die Konzentration an Tritylkation wurde dabei aus den thermodynamischen Größen und der Einwaagekonzentration bestimmt (Abb. 3.4.11).

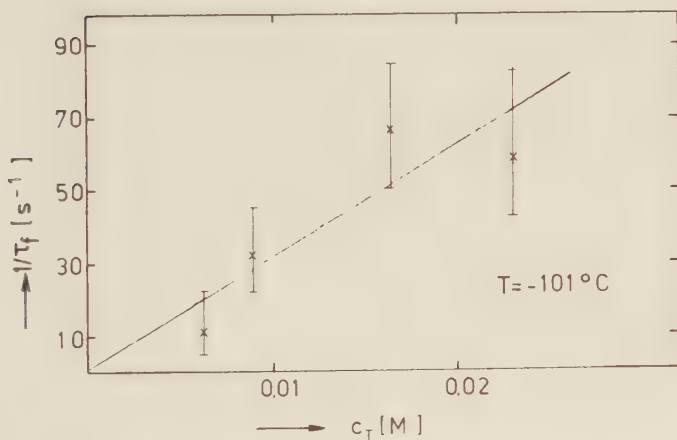


Abb. 3.4.11 : Abhängigkeit der reziproken Verweildauer des freien DMF von der Konzentration an Tritylkation

Aus einer Arrheniusauftragung lassen sich die Aktivierungsparameter für die Rekombination bestimmen (Abb. 3.4.12).

$k_{12}(25^\circ\text{C})$	$\Delta H_{12}^\ddagger$	$\Delta S_{12}^\ddagger$
$[\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$	$[\text{kJ/mol}]$	$[\text{J/Kmol}]$
$1.48 \cdot 10^8$	34.4 ± 4	28 ± 12

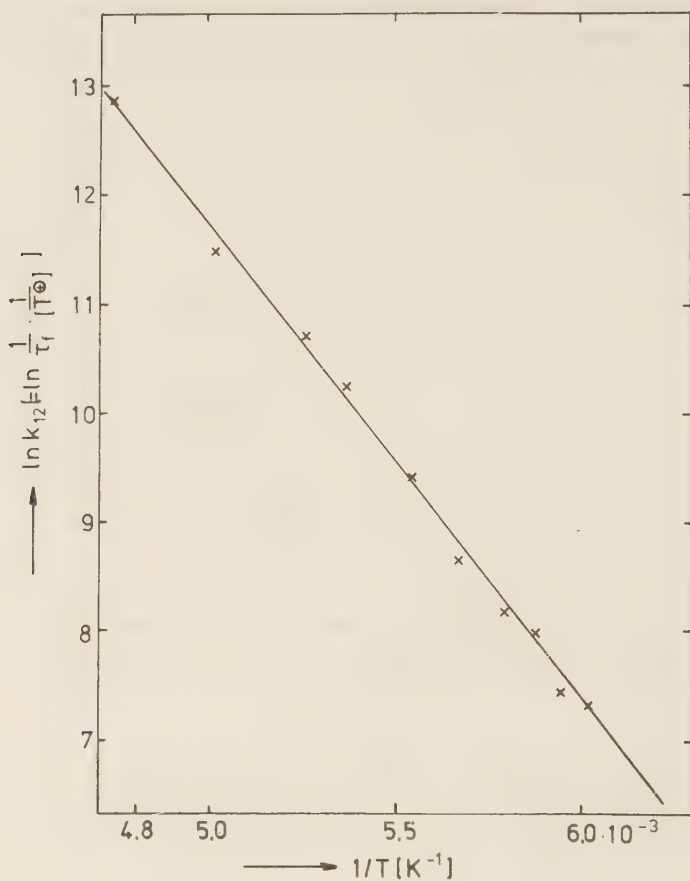


Abb. 3.4.12 : Abhängigkeit der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante von der Temperatur in einer Lösung von 0.06 M Tritylperchlorat und 0.08 M DMF in CD_2Cl_2

4. Stabilisierung von Carbeniumionen durch gerichtete Phasen

4.1. Grundlagen

4.1.1 Allgemeine Eigenschaften gerichteter Phasen

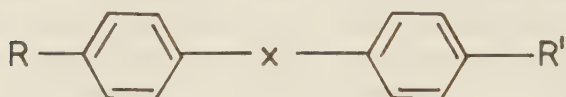
Thermotrope kristallinflüssige Phasen, die hier betrachtet werden sollen, sind schon seit Ende des letzten Jahrhunderts durch Reinitzer (61,62) bekannt, der an cholesterinischen Flüssigkeiten die ersten Untersuchungen anstellte. Den Begriff "flüssige Kristalle" prägte O. Lehmann bereits zur gleichen Zeit (63). Damit wird bereits das charakteristische Merkmal flüssiger Kristalle, kristalliner Flüssigkeiten oder sogenannter Mesophasen beschrieben: die Anisotropie einer großen Reihe physikalischer Eigenschaften - obwohl es sich um ein fluides Medium handelt.

Verantwortlich für die Anisotropie ist die Anordnung der Flüssigkeitsmoleküle in der flüssigkristallinen Phase, wonach auch eine Einteilung in die verschiedenen Flüssigkeitsstrukturen vorgenommen wird (Abb. 4.4.1) (64).

In der nematischen Phase sind die Molekülachsen in kleinen Bereichen parallel ausgerichtet, sie zeigen also eine Vorzugsrichtung (Abb. 4.1.1, A), die Moleküle können frei um die Molekülachse drehen. In smektischen Phasen richten sich die Moleküle in zwei Raumrichtungen aus, die eine Schichtstruktur ergibt (Abb. 4.1.1, B) (65). Cholesterinische Phasen (Abb. 4.1.1, C) treten nur bei optisch aktiven Molekülen auf, ihre molekulare Struktur ähnelt einer verdrehten nematischen Schicht (66,67).

In der vorliegenden Arbeit wird nur auf Flüssigkri-

stalle bzw. auf Mischungen von Flüssigkristallen mit nematischen Eigenschaften zurückgegriffen. Die Überwiegende Mehrzahl der Moleküle, die flüssig-kristalline und nematische Phasen bilden, sind nach dem gleichen Bauprinzip aufgebaut:



Dabei handelt es sich meist um lange, schmale Moleküle, die zwei oder mehr in 4,4'-Stellung substituierten Phenylringen bestehen und eine gewisse Mindestlänge (1.3 bis 1.4 nm) besitzen (68). Verbunden werden sie häufig über eine Brückengruppe X, die dem Molekül über eine Doppelbindung eine gewisse Steifigkeit verleiht. Dazu werden häufig Schiffsche Basen, Azobenzole, Azoxybenzole, trans-Stilbene, Nitrone, Tolane und Benzoessäurephenylester herangezogen (69). Eine vollständige Zusammenstellung findet sich in (70).

Ein Maß für die Ordnung der kristallin-flüssigen Phase stellt der Ordnungsparameter oder Ordnungsgrad S dar, der die mittlere Schwankung der Orientierung der Molekülachse um die Vorzugsrichtung angibt:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (4.1)$$

θ ist der Winkel zwischen Molekülachse und Vorzugsrichtung, die Klammern deuten an, daß es sich um einen zeitlichen Mittelwert handelt. Ideal ausgerichtete nematische Flüssigkeiten haben einen Ord-

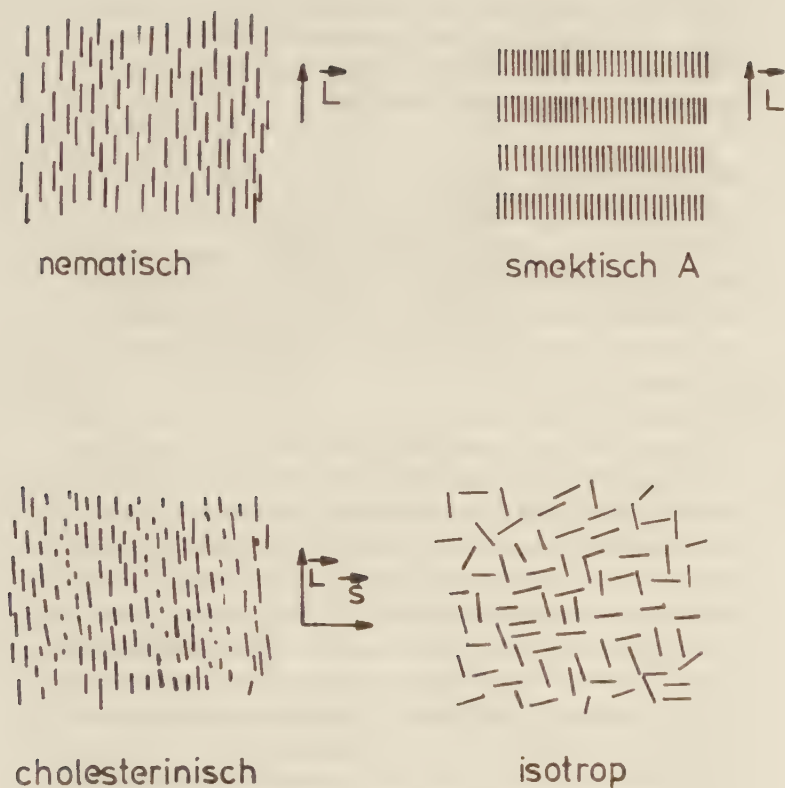


Abb. 4.1.1 : Die Anordnung der Lösungsmittelmoleküle in nematischen, smektischen, cholesterinischen Phasen und in der isotropen Flüssigkeit; $\vec{L}$ gibt die Vorzugsrichtung an, $\vec{S}$ die Richtung der Schraubenachse in der cholesterinischen Phase

nungsgrad von 1, isotrope Flüssigkeiten von 0. Der Ordnungsparameter läßt sich über eine Vielzahl physikalischer Methoden wie über den Brechungsindex oder die diamagnetischen Suszeptibilitäten messen (71). Eine sehr elegante Methode bietet sich mit die NMR-Spektroskopie an (72,73).

4.1.2 NMR und nematische Phasen

Auf Grund der großen Anzahl möglicher Dipol-Kopplungen ergeben nematische Phasen im allgemeinen kein aufgelöstes NMR-Spektrum - die Signale verschwinden als Rauschen im Untergrund. Von kleinen gelösten Molekülen lassen sich dagegen aufgelöste Spektren erhalten.

Die langen Moleküle nematischer Phasen richten sich in einem starken Magnetfeld parallel zum angelegten Feld aus (74), es gibt also eine Vorzugsrichtung im gesamten Probenvolumen. Moleküle werden in einem derartigen Lösungsmittel anisotrop eingelagert und nehmen somit eine Vorzugsrichtung an. Durch diese anisotrope Anordnung treten spin-spin-Kopplungen auf, die in isotropen Medium zu null ausgemittelt werden, in anisotropen Flüssigkeiten aber einen endlichen Wert ergeben. In der anisotropen Spin-Spin-Wechselwirkung ist neben der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zusätzlich der anisotrope Teil der indirekten Spin-Spin-Wechselwirkung enthalten. Letztere haben in kristallinen Flüssigkeiten nur geringe Bedeutung, da sie durch die direkte Kopplungen verdeckt werden (75). Allenfalls bei Fluor-Fluor-Wechselwirkungen kann sie beträchtlich ins Gewicht fallen.

Die resultierende Kopplungskonstante für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird dabei wie folgt definiert:

$$D_{ij} = - \frac{h\gamma_i\gamma_j}{4\pi^2 r_{ij}^3} \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta_{ij} - 1 \rangle \quad (4.2)$$

$\gamma_{i,j}$ sind die gyromagnetischen Verhältnisse der Kerne i und j, r_{ij} ihr Abstand und θ_{ij} der Winkel zwischen dem Magnetfeld und dem Verbindungsvektor von i und j.

Falls die Kerne i und j zum gleichen starren Teil des Moleküls gehören und die optische Achse des Flüssigkristalls parallel zum magnetischen Feld liegt, läßt sich mit Hilfe von Gl. (4.1) die Gl. (4.2) folgendermaßen umschreiben:

$$D_{ij} = - \frac{h\gamma_i\gamma_j}{4\pi^2 r_{ij}^3} S_{ij} \quad (4.3)$$

S_{ij} ist dabei der Ordnungsgrad der Achse durch die Kerne i und j.

Wie aus Gl. (4.3) zu entnehmen ist, handelt es sich bei S_{ij} um ein Matricelement einer Ordnungsmatrix $\underline{S}$. Sie besteht bei niedriger Symmetrie aus einer Reihe, bei einer Symmetrie mit einer 3-zähligen Achse oder höher nur noch aus einem unabhängigen Matricelement. Da in vorliegender Arbeit Trifluoressigsäure beziehungsweise Trifluoracetation mit C_{3v} -Symmetrie an der Trifluormethylgruppe betrachtet wird, soll die Betrachtung darauf beschränkt bleiben. Mit den gyromagnetischen Verhältnissen von Fluor und Wasserstoff (76) läßt sich der Ordnungsgrad aus der Tripletttaufspaltung berechnen (73):

$$S = \pm \frac{\Delta\nu}{159.14} r_{F-F}^3 \quad (4.4)$$

$\Delta\nu$ wird in kHz, r in Å eingesetzt.

4.2. Experimentelle Ergebnisse

4.2.1 Zur Auswahl der nematischen Phase und des verwendeten Ionogens

Um zu untersuchen, inwieweit nematische Phasen einen Einfluß auf die Stabilität von Carbeniumionen ausüben können, mußte ein passendes Lösungsmittelsystem und Ionogen gefunden werden. Als Ionogen bietet sich das in Acetonitril mittelmäßig dissoziierte (77) 4-Methoxytrityltrifluoracetat an. Nach weniger erfolgreichen Vorversuchen mit Gemischen aus Phenyl- und Diphenylcyclohexanverbindungen erwies sich ein binäres eutektisches Gemisch aromatischer Benzoessäureester ($C_6H_{13}O(C_6H_4)CO_2(C_6H_4)C_5H_{11}$ und $CH_3O(C_6H_4)CO_2(C_6H_4)C_5H_{11}$; Nematische Phase 1052 Licristal, Merck) am besten geeignet, Trifluoressigsäure und Ionogen zu lösen. Bei der Auswahl mußte vor allem berücksichtigt werden, daß die funktionellen Gruppen der Mesophase keine Reaktionen mit dem Carbeniumion ergeben und daß der Temperaturbereich, in dem der flüssig-kristalline Zustand existiert, experimentell zugänglich war.

4.2.2 NMR-Untersuchungen an Trifluoressigsäure, Monomethoxytrityltrifluoracetat und deren Mischungen in nematischer Phase

^{19}F -NMR-Spektren von Trifluoressigsäure zeigen in der verwendeten nematischen Phase das erwartete Aufspaltungsmuster (74), ein Triplett (Abb. 4.2.1). Die gemessene Aufspaltung, die dem Ordnungsparameter G_l (4.3) proportional ist, läßt sich als Funktion der Temperatur und der Konzentration angeben (Abb. 4.2.2).

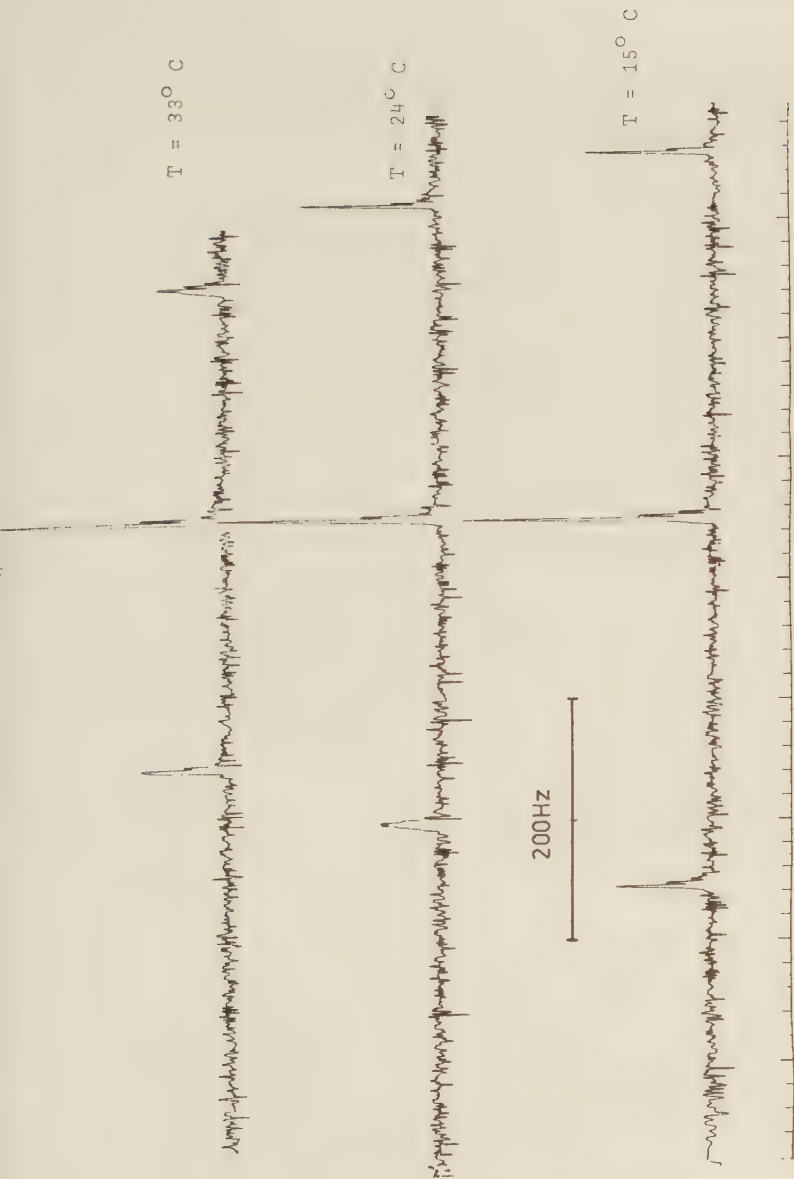


Abb. 4.2.1 : Aufspaltungsmuster von Trifluoroglycolsäure in nematischer Phase
(1052 Licristal); $c = 0.2\text{ M}$

Bei zunehmender Temperatur und/oder Konzentration nimmt der Ordnungsparameter ab bis zu dem Punkt, an dem der Phasenübergang nematisch $\rightarrow$ isotrop stattfindet.

Das tetraedrisch gebaute Ionogen Monomethoxitrityltrifluoracetat löst sich im Flüssigkristall mit der gelb-orangen Farbe des Carbeniumions. Sein ^{19}F -Kernresonanzspektrum zeigt ein einziges relativ breites Signal (Abb. 4.2.3, A). Im Gegensatz dazu ergibt das kovalent gebaute 4-Trifluormethyl-,4'-4''-Dimethoxytriphenylmethylchlorid, das nahezu farblos in Lösung geht, im anisotropen Lösungsmittel eine schwache Tripletttaufspaltung im ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb. 4.2.3, C). Fügt man zur Lösung von Monomethoxitrityltrifluoracetat geringe Spuren von Trifluoressigsäure, tritt eine Farbvertiefung auf, die auf einer Zunahme der Carbeniumionenkonzentration beruht. Im Kernresonanzspektrum (Abb. 4.2.3, B) tritt neben der Linie des Ionogens das Triplett der Säure (oder des Anions) auf. Somit ist sichergestellt, daß in derartigen Mischungen die Phase noch nematisch ist, obgleich ^1H -NMR-Spektren darauf schließen lassen, daß ein Teil der Probe isotropes Verhalten zeigt.

Im Protonenspektrum lassen sich nämlich bei Zugabe des Ionogens isotrope Bestandteile der nematischen Phase nachweisen.

Die chemische Verschiebung zwischen Säure und Ionogen ist in der nematischen Phase um den Faktor zehn größer als im isotropen Acetonitril (77). Dies bedeutet, daß die in der Kernresonanzspektroskopie erfaßbare Zeit ebenfalls um den Faktor 10 nach kürzeren Zeiten hin verschoben ist. In der nematischen Phase liegen bei ca. 0°C bezüglich separater Signale die gleichen Verhältnisse vor wie in fluider Lösung bei ca. -50°C .

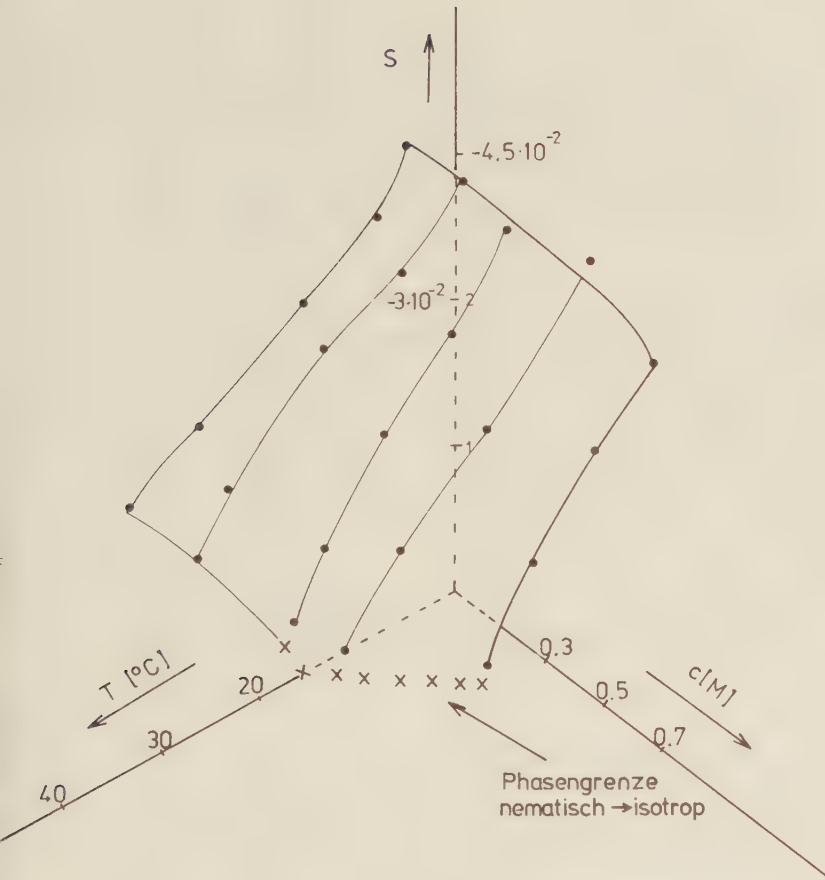


Abb. 4.2.2 : Abhängigkeit des Ordnungsparameters S von der Temperatur und der Konzentration an Trifluor-essigsäure (in 1052 Licristal)

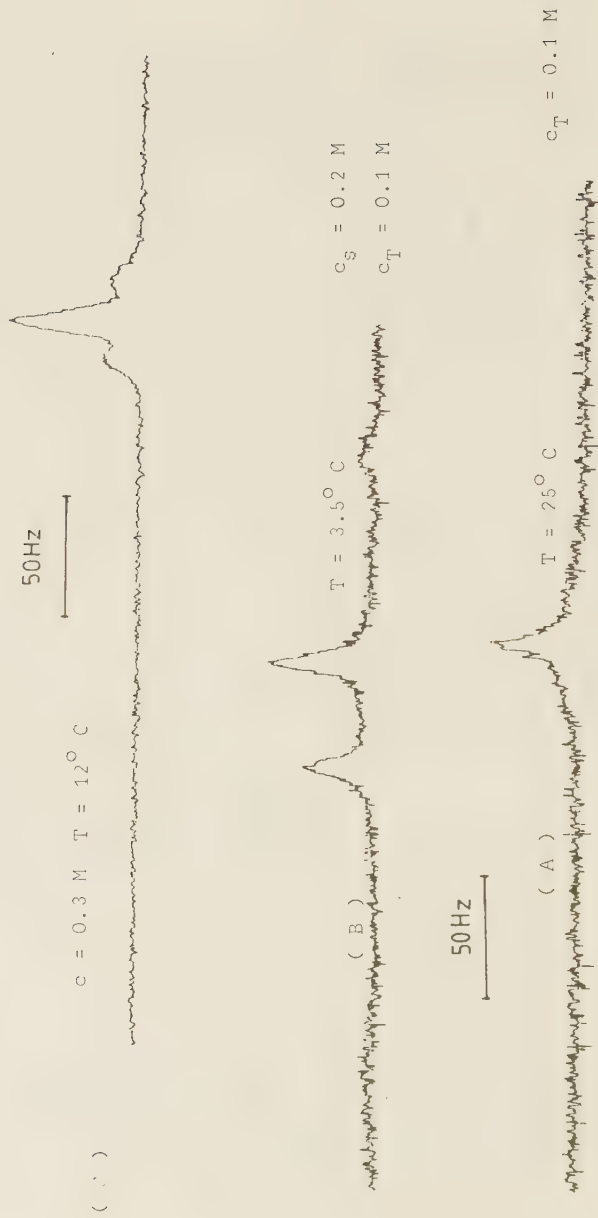


Abb. 4.2.3: ^{19}F -NMR-Spektren von Monomethoxytrityltrifluoroacetat (A), mit Trifluoressigsäure (B) und 4-Trifluormethyl-, 4', 4''-Dimethoxytritylchlorid (C) in nematischer Phase bei den angegebenen Temperaturen und Konzentrationen

Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß dieser gro-
se Unterschied in den Koaleszenztemperaturen nicht
nur auf der unterschiedlichen chemischen Verschie-
bung sondern auf einer verlangsamten Dynamik zurück-
zuführen ist. In der Literatur liegen über derartige
kinetische Untersuchungen nur sehr spärliche Ergebnis-
se vor (70).

Um einen stabilisierenden Effekt der nematischen Phase
auf die Carbeniumionen festzustellen, soll nun absorp-
tionsspektroskopisch der Phasenübergang nematisch $\rightarrow$
isotrop ($n \rightarrow i$) untersucht werden. Auf Grund der star-
ken Absorption der Tritylkationen sollte es
leicht möglich sein, auch geringe Konzentrationsände-
rungen der Carbeniumionen festzustellen.

4.2.3 Absorptionsspektroskopische Untersuchungen zum Ver- halten von 4-Methoxitrityltrifluoracetat in nemati- scher Phase

Bei diesen Untersuchungen wurden Lösungen des Iono-
gens in Küvetten sehr kleiner Schichtdicke untersucht
(0.001 cm). Mehrere Gründe machen die Verwendung der-
artiger Küvetten erforderlich:

- 1) die starke Lichtstreuung durch die nematische
Phase;
- 2) eine relativ große Einwaage, um Hydrolysefehler
möglichst gering zu halten, da herkömmliche Trock-
nungsmethoden nicht angewandt werden können und
damit verbunden
- 3) der große Extinktionskoeffizient der Tritylkat-
ionen.

Um die Flüssigkristallmoleküle einheitlich homeo-

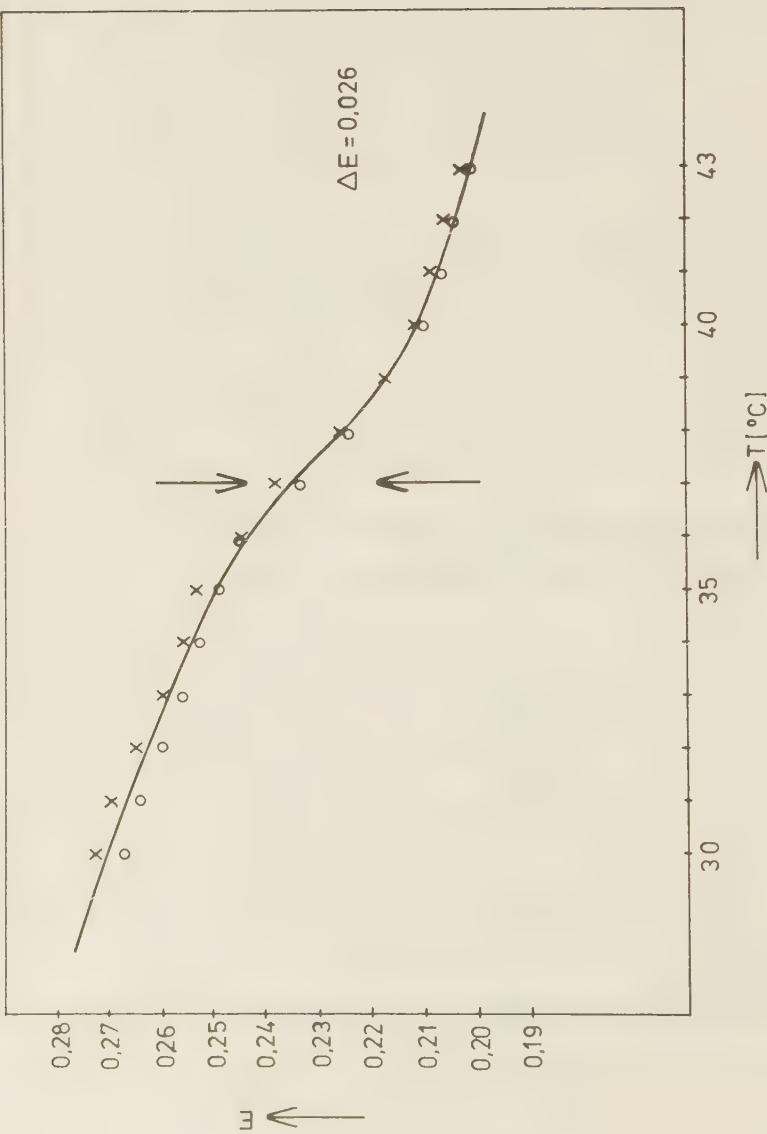


Abb. 4.2.4 : Korrigierte Extinktionsänderung einer 0.106 M Lösung von 4-Methoxytrityl trifluoroacetat in nematischer Phase (1052 μm Licristal) beim Übergang $i \rightarrow n$, beobachtet bei 481 nm; Schichtdicke 0.001 cm, $c_T = 0.106$ M

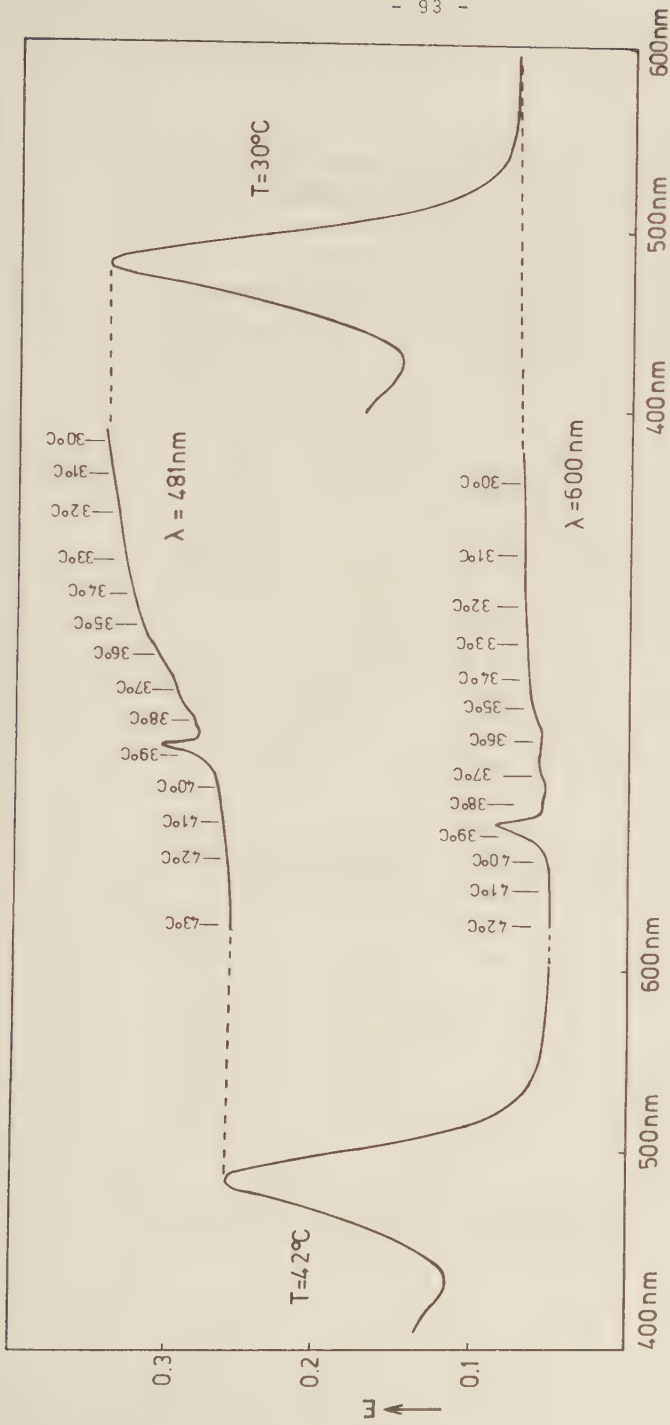


Abb. 4.2.5 : Absorptionsspektren einer 0.106 M Lösung von Monomethoxytrityltri-fluoroacetat in nematischer Phase (1052 Licristal) bei 42°C und 30°C und die Temperaturabhängigkeit der Absorption bei 481 nm (Absorptionsmaximum) und 600 nm $c_T = 0.106\text{ M}$

trop (senkrecht zur Glasplatte) zu orientieren, wurden die Küvetten in konzentrierten Schwefelsäure gereinigt (65). Durch eine homeotrope Orientierung wird zudem die Lichtstreuung besonders niedrig.

Verfolgt man in einer Lösung von 0.106 M Monomethoxytrityltrifluoracetat in nematischer Phase das Absorptionsverhalten beim Übergang $n \rightarrow i$, findet man eine Änderung der Extinktion (Abb. 4.2.4), die einer Carbeniumionenzunahme um ca. 10 % entspricht.

In Abb. 4.2.5 sind die Absorptionsspektren dieser Lösung bei 30° C und bei 42° C, also im nematischen und im isotropen Fall angegeben, zusätzlich wurde die Temperaturabhängigkeit des Absorptionsmaximums bei einer Wellenlänge von 481 nm aufgezeichnet. Um Effekte zu kompensieren, die durch Lichtstreuung eine Vergrößerung der Absorption beim Übergang $n \rightarrow i$ vortäuschen könnten, wurde ebenfalls das Absorptionsverhalten der Lösung am Phasenübergang bei 600 nm untersucht. Die Differenz aus dem temperaturabhängigen Verhalten der Absorption bei 481 und 600 nm ergibt den Verlauf der Absorption in Abb. 4.2.4.

Da das Absorptionsmaximum der Carbeniumionenlösung jedoch bei 481 nm liegt, sollte noch sichergestellt werden, daß die Absorptionsänderung nicht von der Wellenlängenabhängigkeit der Lichtstreuung der nematischen Phase abhängig ist.

In Abb. 4.2.6. ist das Absorptionsverhalten der reinen nematischen und isotropen Phase im Bereich von 400 - 600 nm angegeben. Die Extinktionsänderungen bei variabler Wellenlänge (481 - 600 nm) sind sehr gering.

Dadurch ist sichergestellt, daß die beobachtete Extinktionsänderung bei 481 nm kein durch Lichtbrechung auftretender physikalischer Effekt ist, son-

deren tatsächlich auf einer Zunahme der Carbenium-
ionenkonzentration beruht.

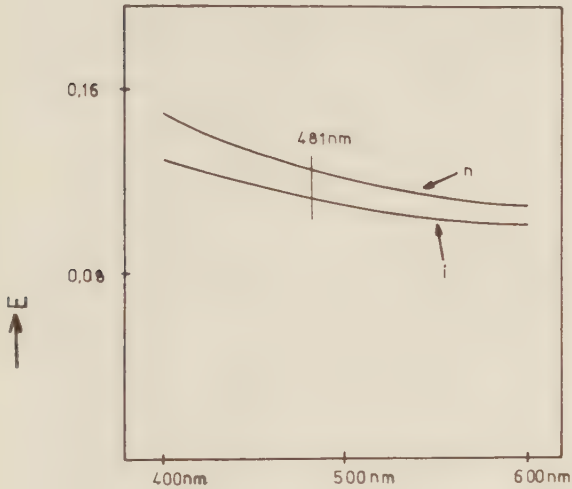


Abb. 4.2.6 : Absorptionsverhalten nematischer und
isotroper Phase (1052 Licristal) zwischen 400 und
600 nm; Schichtdicke 0.001 cm

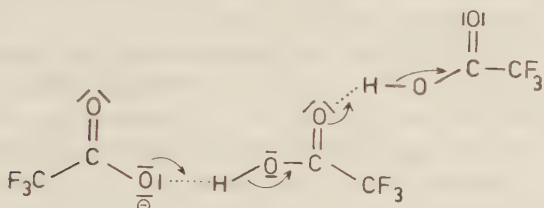
5. Diskussion

5.1. Azide Medien

Wie Leitfähigkeitsmessungen von Trityltrifluoracetat in Acetonitril gezeigt haben (Abb. 2.2.1), steigt die geringe Leitfähigkeit des Ionogens in Acetonitril bei Säurezugabe stark an. Dies ist auf eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts in Richtung der freien Ionen zurückzuführen. Das durch die Monomethoxigruppe stabilisierte (8) Ionogen Monomethoxitrityltrifluoracetat dissoziiert bereits bei Zugabe äquimolarer Säuremengen vollständig (Abb. 2.2.2); die Trimethoxiverbindung, durch insgesamt drei π -Donatoren stabilisiert, zeigt das typische Verhalten eines starken Elektrolyten (Abb. 2.2.7). Man kann annehmen, daß die Methoxigruppen keinen entscheidenden Einfluß auf das Volumen der Ionen und damit auf die Beweglichkeit haben. Unter dieser Annahme können aus Leitfähigkeitsmessungen thermodynamische Daten für die Dissoziation des Ionogens unabhängig von den kinetischen Parametern ermittelt werden. Um Einflüsse durch die Anionenbeschaffenheit auszuschalten, wurde eben auf das Trimethoxitrityltrifluoracetat und nicht etwa auf das ebenfalls vollständig dissoziierte Tritylperchlorat zurückgegriffen.

Wie die Leitfähigkeitsmessungen unter Säurezugabe für Trimethoxitrityltrifluoracetat zeigen, wird die molare Grenzleitfähigkeit Λ_m^O durch die Wechselwirkungen des Trifluoracetatanions mit der Trifluoressigsäure auf ganz charakteristische Weise beeinflusst (Abb. 2.2.11). Der steile Anstieg bei geringen Säurekonzentrationen kann unter Zuhilfenahme

des bekannten Sprungmechanismus für die Protonen erklärt werden (79,80)



Dabei wird gleichzeitig eine H - O - Bindung in einem Trifluoressigsäuremolekül gespalten und eine neue zwischen einem Proton und einem benachbarten Trifluoracetatanion ausgebildet. Auf diese Weise kann Ladung transportiert werden, ohne daß Ionen in größerem Umfang durch die Lösung diffundieren müssen. Bei höherer Säurekonzentration werden die Anionen stärker solvatisiert; der effektive Ionendurchmesser verringert die Beweglichkeit und damit auch die Leitfähigkeit. Die aus beiden Effekten resultierende Gesamtleitfähigkeit führt zu dem beobachteten Verhalten der molaren Grenzleitfähigkeit Λ_m^0 .

Die thermodynamischen Daten für die Dissoziation von unsubstituiertem Trityltrifluoracetat in Acetonitril zeigen, daß bei Säurezugabe die Dissoziation zunimmt (Abschnitt 2.3). Die Reaktion ist dabei endotherm. Zunehmende Säurekonzentration verringert die Reaktionsenthalpie - ein Hinweis auf eine wirksame Solvation der entstehenden Ionen. Da Trifluoressigsäure eine hohe Akzeptorzahl besitzt (81), dürfte es sich vor allem um eine Solvation der

Anionen handeln. Die negativen Reaktionsentropien weisen zusätzlich darauf hin, daß beim Dissoziationsprozess Solvatationseffekte auftreten - die Ordnung nimmt zu.

Im Gegensatz dazu ist die Dissoziation von Tritylchlorid (82), 4-,4'-,4''-Tri-(N,N-Dimethylamino)-Tritylazid (83) und 4-,4'-,4''-Trimethoxitritylrhodanid (16) in Methylenchlorid bzw. flüssigem Schwefeldioxid exotherm; das Gleichgewicht verschiebt sich beim Abkühlen in Richtung der ionisierten Spezies. Das ist charakteristisch für Vorgänge in Lösungsmitteln, die ein sehr großes Anionensolvationsvermögen besitzen wie flüssiges SO_2 (84).

Einen tieferen Einblick in das Dissoziationsverhalten der Ionogene gestatten kinetische Untersuchungen. Sie ermöglichen Aussagen darüber, inwieweit für die Dissoziation unter Säurezugabe die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{-1} oder die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_{+2} verantwortlich ist. Eine Einführung von π -Donatoren in das Tritylsystem in Verbindungen wie $(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}\text{COOCCF}_3$ ($n = 1, 2, 3$) vergrößert vor allem die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante (33), die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten bleiben praktisch unverändert. Substituenten mit stärkeren Donoreigenschaften wie $-\text{OCH}_3$ (77) oder $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (85) bewirken zusätzlich eine Verminderung der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante. Eine ebenfalls starke Wirkung auf die Bildung von Ionen aus Ionogenen hat die Wahl des entsprechenden Lösungsmittels, vor allem die Zugabe von Säure. Kleine Mengen von Trifluoressigsäure verringern die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_{+2} sehr stark (33); weitere Säurezugabe verringert k_{+2} zwar

weiter, allerdings in einem weitaus geringeren Ausmaß.

Diese Wechselwirkungen können durch spezifische Solvation der Anionen erklärt werden (86). Die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} bleibt dagegen bis zu Konzentrationen von 0.5 M unbeeinflusst von der Säurekonzentration, bei höherer Konzentration nimmt sie stark zu. Das ist ein Hinweis auf eine statistische Solvation der Anionen im Ionogen.

In Tabelle 5.1.1 findet sich eine Gegenüberstellung der Dissoziationsgleichgewichtskonstanten, die entweder aus kinetischen Messungen (33,87) (K_{kin}) oder aus Leitfähigkeitsmessungen (K_{thermo}) bei unterschiedlicher Trifluoressigsäurekonzentration gewonnen wurden.

c_S [M]	$K_{\text{kin}} \text{ } 0^\circ\text{C}$ [M]	$K_{\text{thermo}} \text{ } 0^\circ\text{C}$ [M]
0.1	$1.34 \cdot 10^{-5}$	$2.25 \cdot 10^{-5}$
0.3	$6.47 \cdot 10^{-5}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$
1.0	$4.86 \cdot 10^{-4}$	$8.25 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 5.1.1 : Gegenüberstellung der aus kinetischen K_{kin} und Leitfähigkeitsmessungen K_{thermo} gewonnenen Dissoziationsgleichgewichtskonstanten bei 0°C ; für K_{thermo} bei einer Säurekonzentration von 1.0 M wurde der Wert für K_{thermo} bei einer Säurekonzentration von 1.06 M genommen.

Berücksichtigt man die 3 völlig unterschiedlichen experimentellen Methoden (Relaxationsverfahren, DNMR bzw. Leitfähigkeitsmessungen), so stehen die Werte

befriedigend miteinander im Einklang.

Die thermodynamisch beobachtete Zunahme der Dissoziation von Trityltrifluoracetat in Acetonitril unter Zugabe von Trifluoressigsäure beruht also auf einer Verringerung der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten entsprechend einer spezifischen Solvation der Anionen bei kleiner Säurekonzentration und bei hoher Säurekonzentration auf einer Vergrößerung der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten entsprechend einer statistischen Solvation des im Ionogen gebundenen Anions

Eine weitere Möglichkeit, Kationen zu stabilisieren, besteht darin, nicht die Anionen mit Akzeptoren, sondern die Kationen mit starken Donatoren zu solvatisieren. Dabei entstehen allerdings keine planaren Carbeniumionen, sondern tetraedrische, vierbindige Carbokationen.

5.2. Wechselwirkungen zwischen dem Tritylkation und DMF

Wie Leitfähigkeitsmessungen gezeigt haben (Abschnitt 2.2.2) ist das Salz Triphenylmethylperchlorat in DMF vollständig dissoziiert, also ein starker Elektrolyt. Die geringe molare Grenzleitfähigkeit Λ_m^0 von Tritylperchlorat bei 25° C in DMF im Vergleich zum Lösungsmittel Acetonitril rührt vor allem von der hohen Viskosität von DMF (42) her. Die aus den Leitfähigkeitsmessungen nach Gl. (2.12) ermittelten Stokeschen Radien ergeben für beide Lösungsmittel Ionenradien von vergleichbarer Größe. Wie eine Gegenüberstellung (Tabelle 5.2.1) zeigt, lassen sich die Triphenylmethylkationen gut in die Reihe großer volumi-

nöser Kationen einordnen.

		$r \cdot 10^{10}$
		[m]
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	(Lit 39)	2.47
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	(Lit 39)	3.05
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$	(Lit 39)	3.57
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$	(in Acetonitril)	4.4 ± 0.6
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+ \cdot \text{DMF}$	(in DMF)	4.0 ± 0.6

Tabelle 5.2.1 : Stokesche Radien für eine Reihe quarternärer Ammoniumionen in nichtwässrigen Lösungsmitteln (39) und Tritylkationen in Acetonitril und DMF

Die Lösungsmittel Acetonitril und Dimethylformamid unterscheiden sich gravierend in ihrer Donizität in Bezug auf Kationen. Durch Leitfähigkeitsmessungen wird deswegen bei Metallionen ein effektiver Ionenradius bestimmt, der die Solvathülle mit einrechnet. Der praktisch gleiche Ionenradius des Tritylions in den Lösungsmitteln Acetonitril und Dimethylformamid weist somit auf eine geringe Kation-Lösungsmittel-Wechselwirkung hin. Diese Ergebnisse stützen somit den Befund, daß die Ionogendissoziation auf Anion-solvatationseffekte in azidem Milieu zurückzuführen ist.

Absorptionsspektroskopische Messungen (Abschnitt 3.2.2) ergeben, daß es sich bei der geladenen Spezies in DMF nicht um das ebene sp^2 -hybridisierte Carbeniumion handelt. Es liegt das vierbindige Carbokation, das Addukt zwischen dem Triphenylcarbeniumion

und einem DMF-Molekül vor, zumal die Bildung und Stabilisierung von Kationen in Lösungsmitteln mit Donoreigenschaften (38) begünstigt werden sollte. Es konnte schon früher gezeigt werden, daß aus Tritylchlorid bei Zugabe von Diethylether (19) bzw. aus Tritylbromid mit Pyridin (18) aus Carbeniumionen neue Spezies entstehen. Dabei wird das dreibindige Carbeniumion in das vierbindige Carbokation übergeführt. Während jedoch das Trityl-Pyridin-Addukt als 1 : 1 -Verbindung isolierbar ist, gelingt es nicht, ein Trityl-DMF-Addukt im kristallinen Zustand zu isolieren (88).

NMR-Verschiebungsmessungen zeigen (Abschnitt 3.2.2), daß es sich bei den Wechselwirkungen zwischen dem Tritylion und DMF in Acetonitril ebenfalls um eine 1 : 1 -Stöchiometrie handelt; allerdings treten zusätzliche Wechselwirkungen auf, die die Bildung einer Spezies $T-DMF-T^{2+}$ nahelegen. Kation-Kation-Wechselwirkungen konnten auch zwischen den Carbeniumionen $CF_3C_6H_4(C_6H_5)_3C^+$ in aziden Medien beobachtet werden (58).

Quantitativ wurde in DMF und Methylenchlorid die Bildung eines 1 : 1 -Addukts erfaßt. Wie Tabelle 5.2.2 zeigt, liegen die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion Tritylkation - DMF zwischen den Werten für Pyridin und Diethylether.

In Methylenchlorid ist die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des Carbokations $T(DMF)^+$ kleiner als in reinem DMF bzw. Acetonitril, was auf eine weniger exotherme Reaktionsenthalpie zurückzuführen ist (Tab. 5.2.2). Dies kann durch eine spezifische Wechselwirkung zwischen dem Akzeptormolekül CH_2Cl_2 und dem starken Donor DMF erklärt werden.

		K	ΔH°	ΔS°
		[M ⁻¹]	[kJ/mol]	[J/Kmol]
(C ₆ H ₅) ₃ COEt ₂ Cl	(in CH ₃ NO ₂)	8 · 10 ⁻⁵		
(Lit 19)				
(C ₆ H ₅) ₃ C - DMF ⁺	(CD ₂ Cl ₂ , 25°C)	2.9 ± 0.3	-10.5 ± 1.5	-26 ± 9
(C ₆ H ₅) ₃ C - DMF ⁺	(CH ₃ CN, 25°C)	15 ± 5, 33 ± 10	38 ± 10	-108 ± 30
(C ₆ H ₅) ₃ C - DMF ⁺	(DMF, 25°C)	36 ± 1	-20.7 ± 0.7	-40 ± 9
(C ₆ H ₅) ₃ CPyrBr	(Cl ₂ HCCHCl ₂ , 20°C) (Lit 18)	3 · 10 ⁵		

Tabelle 5.2.2 : Thermodynamische Daten für die Bildung einer Reihe Trityl-Donator-Addukte

In Methylenchlorid wird es möglich, neben der Thermodynamik auch die Kinetik der Reaktion zwischen DMF und dem Tritylion zu erfassen (Abschnitt 3.4).

Die Tatsache, daß die Verweildauer des koordinierten DMF-Moleküls innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Konzentration an freiem DMF ist, zeigt, daß die Dissoziation nach einem Zeitgesetz erster Ordnung verläuft. Die Rekombination ist ein sehr schneller, allerdings noch nicht diffusionskontrollierter Prozess.

In Tabelle 5.2.3 ist eine Reihe Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten von tertiären Aminen mit Triphenylcarbeniumionen in Methylenchlorid aus pulsradiolytischen Untersuchungen (89) im Vergleich zu den NMR-spektroskopisch gewonnenen Werten für DMF angegeben. DMF rekombiniert mit dem Tritylion in Methylenchlorid mit einer ähnlichen Geschwindigkeitskonstante wie Triisopropylamin.

k_{12}

$[M^{-1}s^{-1}]$

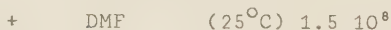
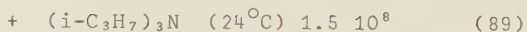


Tabelle 5.2.3 : Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktion vom Triphenylcarbeniumion mit tertiären Aminen (89) und DMF in Methylenchlorid

Das DMF-Molekül am Carbokation kann durch ein Anion verdrängt werden. Dieser Vorgang ist formal identisch mit der Bildung eines Komplexes (90) aus einem solvatisierten Metallion und einem Liganden, wie aus folgendem Reaktionsschema entnommen werden kann.

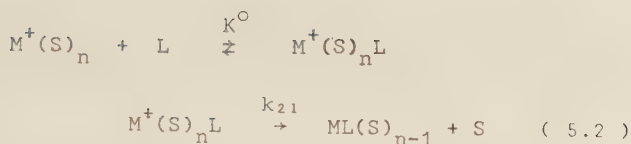


$TFA^- : CF_3COO^-$

$S : \text{Solvatmolekül}$

$L : \text{Ligand}$

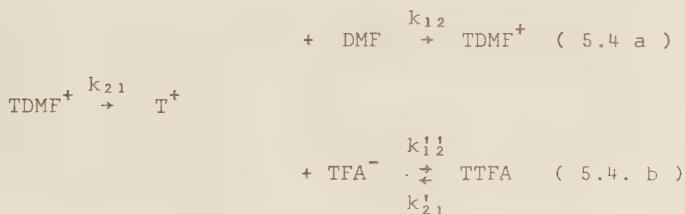
Die Bildung des Metallkomplexes $ML(S)_{n-1}$ in Gl. (5.1 a) ist ein mehrstufiger Prozess, der sich mit einer Assoziationskonstanten K^O (91) und einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wie folgt beschreiben läßt:



Die Bildungsgeschwindigkeitskonstante k'_{12} (Gl. 5.1 a) setzt sich somit aus der Assoziationskonstanten K^O und der monomolekularen Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_{21} des Assoziationskomplexes zusammen:

$$k'_{12} = K^O k_{21} \quad (5.3)$$

d. h., aus der Messung von k_{21} läßt sich die Bildungsgeschwindigkeit k'_{12} des Komplexes ermitteln. Die "outer-sphere"-Assoziationskonstante K^O läßt sich am besten nach der Theorie von Fuoss (92) mit Hilfe der Ladungen und Abstände abschätzen. Die Bildung des Ionogens Trityltrifluoracetat (Gl. 5.1 b) ist ebenfalls ein schrittweiser Prozess, wobei aus dem tetraedrischen Carbokation das Carbeniumion entsteht, welches in einer Parallelreaktion mit DMF bzw. dem Anion reagieren kann.



Nimmt man für die Bildung des Ionogens den gleichen Mechanismus an, der für Metallkomplexe gilt, sollte k'_{12} aus der Assoziationskonstanten und der NMR-spek-

troskopisch ermittelbaren Lebensdauer k_{21} des DMF-Moleküls im Carbokation ebenfalls vorhergesagt werden können (Gl. 5.3):

$$\begin{aligned} k'_{12}(25^{\circ}\text{C}) &= K^{\text{O}}k_{21} \approx 10 \text{ M}^{-1} \cdot 4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} = \\ &= 4 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (5.5) \end{aligned}$$

Dem steht ein experimenteller Wert aus Relaxationsmessungen für $k'_{12}(25^{\circ}) = 5.3 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (34) gegenüber, der experimentelle und der berechnete Wert unterscheiden sich etwa um den Faktor 100.

Obwohl es formale Ähnlichkeiten mit der Bildung eines anorganischen Komplexes gibt, sind gravierende Unterschiede vorhanden! Im Falle der Metallkomplexe (Gl. 5.2) kann die Zwischenstufe mit einer verringerten Anzahl von Solvatmolekülen (92) auf Grund ihrer Instabilität nicht unmittelbar nachgewiesen werden. Im Gegensatz zum I_d -Mechanismus (92) ist diese Zwischenstufe in Gl. (5.4), das Carbeniumion, wesentlich stabiler. Dadurch fällt offenbar die Parallelreaktion, die Bildung des DMF-Addukts stärker ins Gewicht und drängt die Bildung des Ionogens zurück.

Wendet man die Stationaritätsbedingung auf das Reaktionsschema Gl. (5.4) an, läßt sich für die Konzentration an freiem Tritylkation schreiben:

$$[\text{T}^+] = \frac{k_{21} [\text{TDMF}^+] + k'_{21} [\text{TTFA}]}{k_{12} [\text{DMF}] + k'_{12} [\text{TFA}]} \quad (5.6)$$

Die Messungen in CH_2Cl_2 (Tab. 5.2.4) zeigen, daß $k_{21} [\text{TDMF}^+]$ groß ist im Vergleich zu k'_{21} . Die Konzen-

tration des DMF in reinem Dimethylformamid ist um mehrere Zehnerpotenzen größer als die der TFA⁻-Anionen, so daß gilt $k_{12} [\text{DMF}] \gg k'_{12} [\text{TFA}^-]$ (Tabelle 5.2.4).

Als Zeitgesetz für die Bildung von TTFA ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{TTFA}]}{dt} &= k'_{12} [\text{T}^+] [\text{TFA}^-] \\ &= k'_{12} \frac{k_{21} [\text{TDMF}^+][\text{TFA}^-]}{k_{12} [\text{DMF}]} \quad (5.7) \end{aligned}$$

bzw. nach Gl. (5.1.b):

$$\frac{d[\text{TTFA}]}{dt} = k'_{12} [\text{TDMF}^+][\text{TFA}^-] \quad (5.8)$$

Durch Koeffizientenvergleich ergibt sich:

$$k'_{12} = \frac{k'_{12}}{K [\text{DMF}]} \quad (5.9)$$

Mit dem durch Drucksprungmessungen (34) ermittelten k'_{12} wird es unter Zuhilfenahme von K ($K = k_{12}/k_{21}$) (Abschnitt 3.2.2) und der Konzentration an DMF möglich, die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k'_{12} (Gl. 5.4 b) anzugeben.

$$k'_{12}(25^\circ\text{C}) = 2.5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Der Angriff des Trifluoracetatanions in DMF ist

wesentlich schneller als in Acetonitril. Man kann daraus folgern, daß es in DMF wesentlich 'nackter' vorliegt als in Acetonitril; damit ergibt sich über die resultierende große Nucleophilie (93) die große Geschwindigkeitskonstante.

$k_{12}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$	$k_{21}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$	$k'_{12} \text{ (34)}$	$k'_{21} \text{ (34)}$
$[\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$	$[\text{s}^{-1}]$	$[\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$	$[\text{s}^{-1}]$
$1.5 \cdot 10^8$	$4.2 \cdot 10^7$	$5.3 \cdot 10^6$	26.6

Tabelle 5.2.4 : Experimentelle Geschwindigkeitskonstanten für die Gl. (5.1 f) und Gl. (5.4)

5.3. Wechselwirkungen mit nematischen Phasen

Im Gegensatz zu Untersuchungen von Carbeniumionen in micellaren Lösungen (21) liegen über die Stabilisierung von Carbeniumionen in nematischen Flüssigkristallen noch keine experimentellen Ergebnisse vor.

Die ersten kinetischen Phänomene sind in nematischen Phasen zwar bereits sehr früh untersucht worden (94), über kinetisches Verhalten in Mesophasen gibt es nur sehr spärliche Resultate (70). Abhängig von der untersuchten Reaktion wurden für die Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten in nematischer Phase größere, gleiche oder kleinere Werte gefunden als in der isotropen Flüssigkeit.

Im vorliegenden Fall scheint der Austausch Trifluoressigsäure/-acetat mit im Ionogen gebundenen Anion (Abschnitt 4.2.2) nach der vorgenommenen Abschätzung

in der nematischen Phase langsamer abzulaufen, da zwei getrennte Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum auftreten. Erwärmt man die Lösung über den Klärpunkt, findet man auch in dem verwendeten nun isotropen Lösungsmittel nur ein ausgemitteltes Signal; das nematische Medium hat also einen starken Einfluß auf die Geschwindigkeit des Austauschprozesses.

Ein weiterer Einfluß der nematischen Phase zeigt sich bei den absorptionspektroskopischen Untersuchungen. Hier steigt die Absorption der Carbeniumionenbande beim Übergang $i \rightarrow n$ an, ohne daß die Bandenform sich ändert.

Komplikationen könnten jedoch durch die Anisotropie des Extinktionskoeffizienten auftreten. Bei entsprechender Vorbehandlung der Küvettenoberfläche sind die fadenförmigen Moleküle senkrecht zu den Oberflächen orientiert. Das näherungsweise planare Tritylion würde aber so in die gerichtete Phase eingelagert, daß die Ringebene senkrecht auf der Glasoberfläche steht. Die Anregung des π -Systems im sichtbaren Bereich sollte aber dann auf Grund der Schwingungsrichtung des einfallenden Lichtes weniger stark erfolgen als im isotropen Fall oder bei einer Anordnung parallel zur Oberfläche. Dies bekräftigt die gegebene Interpretation bezüglich der Extinktionsänderung $i \rightarrow n$ und es könnte somit sogar möglich sein, daß die Änderung in der Carbeniumionenkonzentration größer ist, als man von der Extinktionsänderung ableitet.

Zwei Modelle könnten dann die Absorptions- und damit die Konzentrationszunahme erklären:

1) Das Carbeniumion wird dadurch stabilisiert, daß sich das planare sp^2 -hybridisierte Ion besser in die nematische Phase einlagert als das tetraedrische Ionogen.

2) Die stäbchenförmigen Trifluoracetationen werden bevorzugt in die nematische Phase eingelagert, so daß auf diese (indirekte) Weise eine Stabilisierung zustande kommt. Hierbei wäre allerdings zu berücksichtigen, daß durch die stark an der Säuregruppe lokalisierte Ladung die Umgebung des Ions gestört werden könnte.

Eine weitere Möglichkeit, Carbeniumionen durch Mesophasen zu stabilisieren, könnte durch die Verwendung sogenannter diskotischer Phasen geschaffen werden, die durch ihre planare zweidimensionale Schicht die ebenfalls planaren Tritylionen durch Einlagerung stabilisieren sollten.

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeine Arbeitsmethoden

Auf Grund der außerordentlichen Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten Trityltrifluoracetate und Perchlorate mußte bei allen Operationen gewissenhaft auf Feuchtigkeitsausschluß geachtet werden. Die Arbeiten wurden deshalb unter Inertgaschutz durchgeführt.

Das verwendete hochreine Argon (Linde) wurde von restlichem Sauerstoff und Wasserspuren durch eine zwischen Bomben- und Druckminderventil angebrachte Oxisorbpatrone (Messer-Griesheim) befreit.

Durchlaßhähne, die mit Lösungsmitteln in Berührung kamen, wurden aus Teflon gefertigt.

6.2. Molekularsiebe (95)

Die zum Trocknen der Lösungsmittel benötigten Molekularsiebe (3 Å und 4 Å) wurden vor dem Ausheizen sorgfältig mit destilliertem Wasser von Staubteilchen frei gewaschen und anschließend bei 200° C ca. 12 Stunden im Trockenofen getrocknet. Die so vorbehandelten Molekularsiebe wurden anschließend 6 - 8 Stunden in einem Quarzrohr unter Anlegen eines Diffusionspumpenvakuums bei 350° C ausgeheizt und anschließend in einem Schlenkrohr unter Argon aufbewahrt.

Beim Gebrauch wurde darauf geachtet, daß nicht Abrieb, der durch zu starkes Schütteln der Molekularsiebe im Glaskölbchen entstehen kann, die Lösungsmittel unbrauchbar machte.

6.3. Lösungsmittel

Die für die Messungen verwendeten Lösungsmittel mußten alle einer sorgfältigen Trocknung unterworfen werden.

6.3.1 Acetonitril

Acetonitril (Uvasol, Merck) wurde mit Molekularsieben (3 Å) in einer Säule unter Inertgas dynamisch getrocknet und anschließend mittels einer Drehbandkolonne fraktioniert destilliert (Rücklaufverhältnis 8:1). Der Vorlauf wurde verworfen, die mittlere Fraktion unter Argon direkt in das Vorratsgefäß eindestilliert, welches anschließend dunkel und kühl aufbewahrt wurde.

6.3.2 Dimethylformamid (96)

Wie in (97) vorgeschlagen, wurde das zu trocknende Dimethylformamid (Uvasol, Merck) mehrere Tage über Molekularsiebe (4 Å) aufbewahrt; anschließend wurde es dynamisch in einer Säule unter Argonatmosphäre mit Molekularsieben gleicher Porengröße getrocknet und in einer sehr effektiven (98) Drehbandkolonne unter Inertgas destilliert. Um zu vermeiden, daß der Siedepunkt über 60° C anstieg, wurde ein Vakuum von etwa 20 bis 25 Torr angelegt. Nach dem Vorlauf wurde die Hauptfraktion direkt in das Vorratsgefäß übergeführt, welches dunkel und kühl aufbewahrt wurde.

6.3.3 Trifluoressigsäure

Die zur Messung verwendete Trifluoressigsäure (Uvasol, Merck) wurde vor jeder Messung unter Zugabe von geringen Mengen Trifluoressigsäureanhydrid unter Argon in einer kleinen schliffreien Apparatur fraktioniert destilliert, der Vorlauf verworfen und die Hauptfraktion unter Argon aufbewahrt. Dabei wurde darauf geachtet, daß bei den verwendeten Schlenkrohren keine gefetteten Schliffe sondern nur Teflonhähne bzw. -dichtungen zur Anwendung kamen.

Zusätzlich wurde vermieden, die Trifluoressigsäure mit Molekularsieben in Berührung kommen zu lassen.

6.3.4 Weitere Lösungsmittel

Der für die Umkristallisierung des Trimethoxytrityltrifluoracetats verwendete Diethylether wurde durch Destillation über flüssiger Na-K-Legierung (99) in einer Umlaufdestillationsanlage gründlich getrocknet.

Alle anderen verwendeten Lösungsmittel wie Petrol-ether, Benzol, Methylenchlorid sowie die deuterierten Lösungsmittel für die Kernresonanzspektroskopie wurden mit Molekularsieb (4 Å) behandelt).

6.3.5 Nematische Phasen

Die zu den Untersuchungen herangezogenen nematischen Phasen (Nematische Phase 1052 Licristal bzw 1565 TNC Licristal, Merck) wurden nach Öffnen der

Gefäße in einem Schlenkrohr unter Argon aufbewahrt. Die Entnahme erfolgte unter Inertgasschutz mittels argongespülter Pipetten.

6.4. Leitfähigkeitsmessungen

Bei den Leitfähigkeitsmessungen wurde der Widerstand der untersuchten Elektrolytlösungen mit Hilfe einer Wheatstoneschen Brückenschaltung gemessen. Dazu diente eine WTW-Brücke mit einer internen Meßfrequenz von 4 kHz ($R < 10^4 \Omega$) und 40 Hz ($R > 10^3 \Omega$) und einer Genauigkeit von ca. 3 % und eine Marconi-Brücke (TF 2700) (Genauigkeit 1 %), die wahlweise mit einer internen Frequenz von 1 kHz oder extern mit variabler Frequenz betrieben werden konnte. Zum Einspeisen der externen Frequenz wurde ein RC-Generator (Grundig TG 41) verwendet, ein angeschlossenes Oszilloskop ermöglichte eine zusätzliche Frequenzkontrolle.

Meßapparatur

Um die äußerst feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen zuverlässig hydrolysefrei untersuchen zu können, wurde für die Leitfähigkeitsmessungen eine spezielle Apparatur angefertigt. Der Gedanke dabei war, möglichst zu vermeiden, durch Manipulationen während der Messung Feuchtigkeitsspuren in die Meßzelle einzuschleppen.

Die Apparatur besteht aus zwei Teilen, der Leitfähigkeitsmeßzelle (Abb. 6.4.1) und einer Bürette (Abb. 6.4.2), aus der Lösungsmittel zugegeben werden kann. Es wurde für die Konzentrationsänderung also die Methode der Verdünnung (100) angewandt. Die Leitfähigkeitsmeßzelle (Abb. 6.4.1) wird von

einem Thermostatiermantel umgeben. Eine Einstülpung am Boden der Meßzelle erlaubt, direkt am Ort der Messung mit einem NiCr-Ni-Thermoelement (Therm 3220) die Temperatur in der Meßzelle festzustellen. In die Meßlösung taucht die Elektrode E ein, weiter ein Saugheber H. Einmal kalibriert erlaubt er, ein definiertes Volumen in der Meßzelle einzustellen. Am oberen Ende ist der Saugheber dergestalt geformt, daß aus der Spitze S austretendes Lösungsmittel nicht mehr zurückfließen kann.

Weiter befindet sich an der Meßzelle ein Hahn für die Inertgaszufuhr und ein mit einem Glasstopfen verschlossener Schliff für die Zugabe der zu vermessenden Substanz.

Lösungsmittel wird über die Bürette B zugegeben. Eine gasdichte Verbindung zwischen Bürette und Meßzelle wird mit Hilfe einer geeignet geformten Teflonschraube und einem O-Ring hergestellt. wobei außerdem gewährleistet wird, daß die Bürette - bei gelöster Schraube - gegenüber der Meßzelle verschiebbar bleibt.

Vor der Messung wird die im Trockenofen bei 130°C ausgeheizte Apparatur unter Inertgasspülung zusammengebaut. Dabei wird auf die Bürette ein Aufsatz gesetzt, die die zum Trocknen benötigten Molekularsiebe aufnimmt. Er besitzt eine Verlängerung, die in der Bürette bis nahe an den Hahn reicht (Abb. 6.4.2). Zudem wird die Bürette so nach unten verstellt, daß die zur Kapillare ausgezogenen Spitze den Boden berührt.

Verbindet man alle vorhandenen Hähne mit Inertgasleitungen, füllt den Aufsatz der Bürette mit Molekularsieben und Lösungsmittel, so ist es möglich,

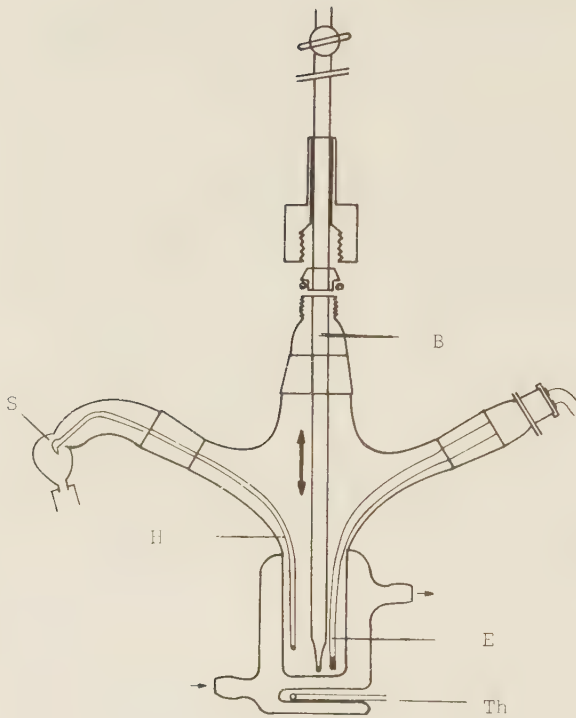


Abb. 6.4.1 : Leitfähigkeitsmeßapparatur, Meßzelle;
E Elektrode, H Saugheber, S Spitze des Saughebers,
B Bürette, Th Thermoelement

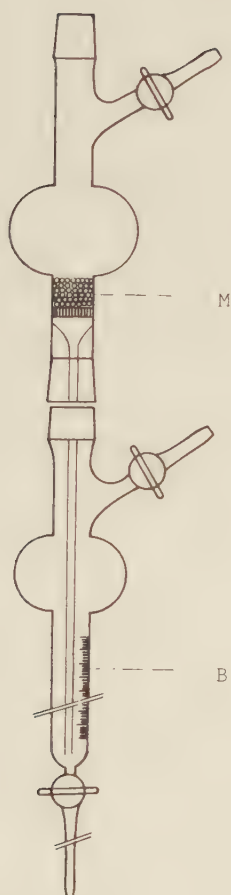


Abb. 6.4.2 : Leitfähigkeitsmeßapparatur, Bürette;
B Bürette, M Molekularsieb

durch entsprechendes Betätigen aller vorhandenen Hähne Meßzelle und Bürette damit zu benetzen. Auf diese Weise werden Feuchtigkeitsspuren von den Glaswänden entfernt und gleichzeitig das Lösungsmittel mit den Molekularsieben dynamisch getrocknet. Nachdem diese Prozedur einige Male wiederholt worden ist, wird das Lösungsmittel in die Bürette abgelassen, der Aufsatz mit den Molekularsieben entfernt und die Bürette so weit hochgeschoben, daß sich ihre Spitze etwa 5 - 6 cm oberhalb des Bodens der Meßzelle befindet.

Nun kann aus der Bürette Lösungsmittel zugegeben werden, bis die Kapillare des Saughebers in die Oberfläche eintaucht. Unter Inertgasdruck (Auslaß des Saughebers ist offen) kann nun genau das durch den Heber vorgegebene Volumen eingestellt werden. Anschließend wird die Substanz eingewogen und aufgelöst.

Aus der auf diese Weise hergestellten Konzentrationen können nun beliebig (kleine) Konzentrationen (Verdünnung ca 1 : 100) hergestellt werden, ohne die Apparatur zu öffnen, da jeweils definierte Volumina vorgegeben und zugegeben werden können. Bei den Messungen mit Trifluoressigsäure wurde die Säure erst nach der oben beschriebenen Trocknungsprozedur zugegeben und mit dem Lösungsmittel vermischt.

Auf diese Weise gelang es, reproduzierbar Konzentrationen $< 10^{-2}$ M hydrolysefrei zu untersuchen. Zur Überprüfung diente das äußerst hydrolyseempfindliche 4-Methoxytrityltrifluoracetat, das mit 0.1 M, 0.04 M, 0.01 M und ohne Wasserzusatz vermessen wurde. In Abb. 6.4.3, 6.4.4, 6.4.5, und 6.4.6

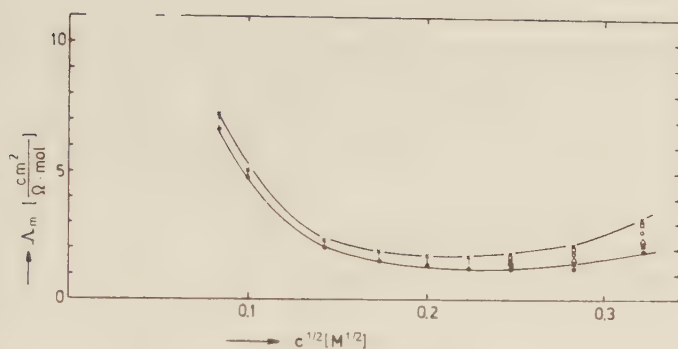


Abb. 6.4.3 : Molare Leitfähigkeit Λ_m von 4-Methoxytrityltrifluoroacetat in Acetonitril mit 0.1 M Wasser bei 25° (obere Linie) und 0° (untere Linie)

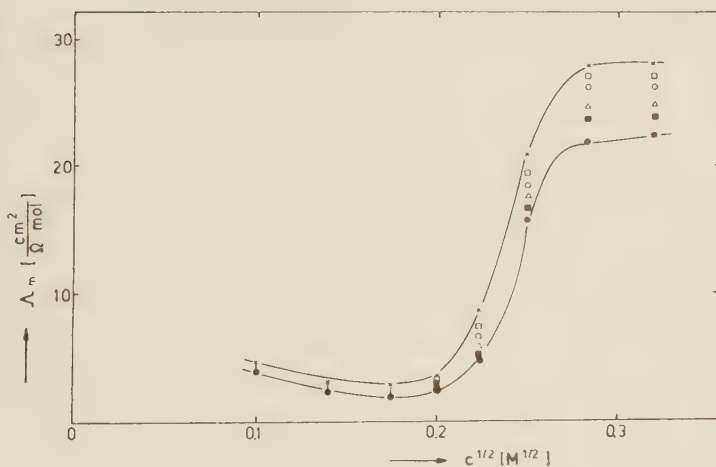


Abb. 6.4.4 : Molare Leitfähigkeit Λ_m von 4-Methoxytrityltrifluoroacetat in Acetonitril mit 0.04 M Wasser bei 25° (obere Linie) und 0° (untere Linie)

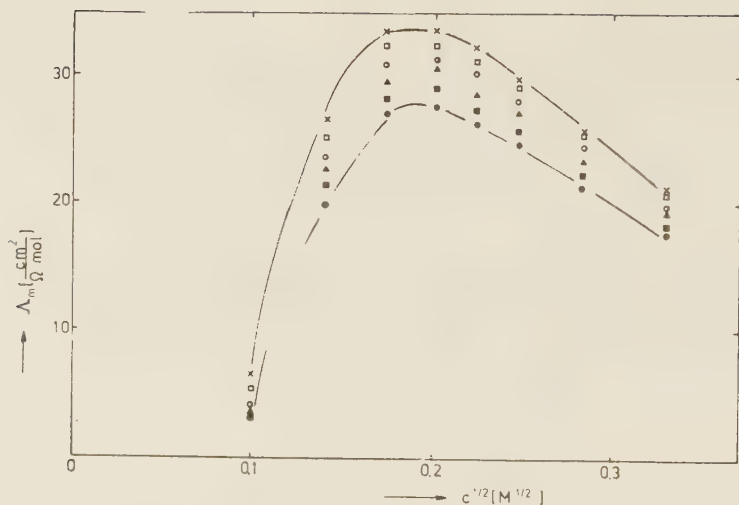


Abb. 6.4.5 : Molare Leitfähigkeit Λ_m von 4-Methoxytrityltrifluoroacetat in Acetonitril mit 0.01 M Wasser bei 25° C (obere Linie) und 0° C (untere Linie)

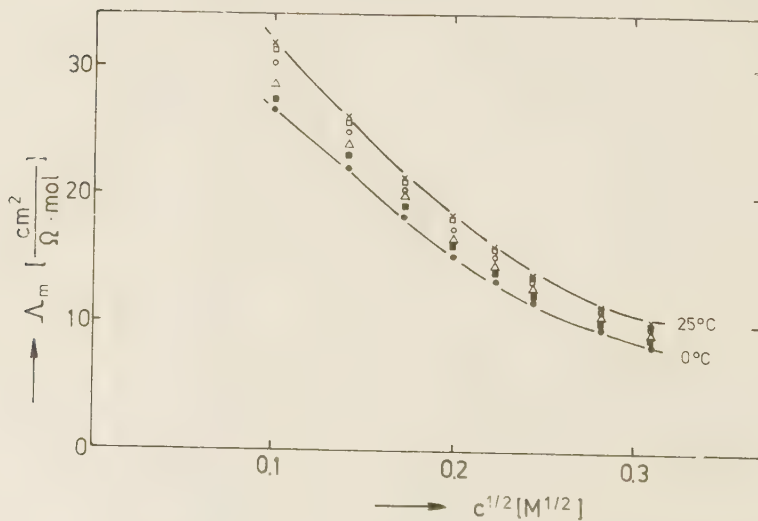


Abb. 6.4.6 : Molare Leitfähigkeit Λ_m von 4-Methoxytrityltrifluoroacetat in Acetonitril ohne Wasserzugabe bei den angegebenen Temperaturen

ist in der Auftragung der molaren Leitfähigkeiten gegen $c^{1/2}$ deutlich ein Abknicken erkennbar, welches bei der Messung ohne Wasserzugabe ausbleibt; d. h. der Wassergehalt ist sicher $< 5 \cdot 10^{-2}$ M.

Für die Meßzelle mußte eine passende Elektrode angefertigt werden. Sie bestand aus zwei Platindrähten (ca. 1 mm $\varnothing$) im Abstand von 5 mm, die an der Rückseite in Glas eingeschmolzen waren. Eine Glasbrücke sorgte dafür, daß sich ihr Abstand nicht durch mechanische Einflüsse verändern konnte. Besonderes Augenmerk wurde darauf verwendet, daß das Glas den Platindraht richtig benetzte, damit kein Lösungsmittel zwischen Platin und Glas eindringen konnte.

Um Frequenzabhängigkeiten zu vermeiden, wurde die Elektrode platiniiert. Hierzu wurde eine gebräuchliche Platinierungslösung (0.3 % Hexachloroplatin-säure in 0.025 M HCl (101)) verwendet. Dabei wurde auf Bleiacetat verzichtet, um unkontrollierte Reaktionen an der Platinoberfläche zu vermeiden. Obwohl bereits ein kaum sichtbarer Platinüberzug die Frequenzabhängigkeit dramatisch verringert, wurde bei geringen Stromdichten ($< 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) solange Platin abgeschieden, bis die Farbe von braun nach schwarz Übergang (102). Erst bei dieser Elektrodenbeschaffenheit war die Frequenzabhängigkeit zwischen 4 und 20 kHz kleiner als 1.5 %. Eine zu dicke Schicht an Platinschwarz kann in Lösungen geringer Konzentration durch Adsorptionseffekte Konzentrationsänderungen hervorrufen (103).

Die Zellkonstante wurde aus den Leitfähigkeiten wässriger 0.1 und 0.01 M Kaliumchloridlösungen (26) bestimmt, die sehr genau bekannt sind. Die Messun-

gen erfolgten in der Reihenfolge aufsteigender Konzentration, um Konzentrationsfehler möglichst zu vermeiden.

Als Thermostatierflüssigkeit wurde ein Kohlenwasserstoffgemisch (Dieselöl) verwendet, da bei Wechselstrommessungen mit Wasser als Thermostatierflüssigkeit bei hohen Meßfrequenzen störende Kapazitätseffekte auftreten (104).

6.5. NMR-Messungen

Die kernresonanzspektroskopischen Messungen wurden mit einem Jeol-PS-100 NMR-Spektrometer durchgeführt. Die Temperatur am Ort der Meßlösung wurde mit einem NiCr-Ni-Thermoelement (Therm 3220) in Ethanol gemessen und so eine Kalibrierung der vorhandenen Jeol-Temperaturregleinheit vorgenommen.

Kinetische Spektren wurden im Frequenz-Sweep-Verfahren aufgenommen, als interne Locksubstanz diente TMS. Um den stationären Bedingungen der Blochschen Gleichungen (43) zu entsprechen, wurde auf kleine Aufnahmegeschwindigkeit geachtet. Besonderes Augenmerk mußte darauf gerichtet werden, daß die Signale nicht partiell gesättigt wurden, was zu einer Linienverbreiterung und zu Integrationsfehler führen könnte.

Die kinetischen Spektren wurden über einen Analog-Digital-Wandler (andi, Zahner electric, Kronach) digital in einem Microcomputer (CBM 8032, Commodore) erfaßt, mit dessen Hilfe die Speicherung der Spektren auf Diskette und die anschließende Auswertung erfolgte (105).

Die Verschiebungsmessungen wurden ebenfalls im Fre-

quenz-Sweep-Verfahren mit TMS als interner Lock durchgeführt; als interner Standard wurde hier das Lösungsmittelsignal herangezogen.

Bei ^{19}F -NMR-Untersuchungen in flüssigen Kristallen konnte auf Grund der extrem großen Sweepbreiten der externe Lock benützt werden.

Um Wasserspuren aus dem verwendeten Lösungsmittel zu entfernen, wurde nach einem in (106) beschriebenen Verfahren - die nematischen Phasen ausgenommen - das Lösungsmittel direkt im NMR-Röhrchen mittels einer geeigneten Apparatur dynamisch unter Argon getrocknet. Auf diese Weise können auch Spuren von Feuchtigkeit an der Glasoberfläche entfernt werden. Nach Zugabe der zu vermessenden Substanz wurde das Röhrchen mit einer Plastikkappe verschlossen und mit Teflonband abgedichtet.

Bei Verschiebungsmessungen erfolgte die sukzessive Substanzzugabe unter Argonatmosphäre mittels einer 10 μl Hamiltonpipette; bei tiefen Temperaturen wurde sorgfältig darauf geachtet, daß die Probe vor dem Öffnen auf Raumtemperatur erwärmt wurde.

Bei Messungen in nematischer Phase erfolgte die Füllung ebenfalls unter Argon, allerdings mußte auf eine Trocknung des Lösungsmittels verzichtet werden. Um eine homogene Ausrichtung im Magnetfeld zu gewährleisten, durfte die Probe nicht rotieren.

6.6. UV-Vis-Messungen

Die UV-Vis-Messungen wurden an einem UVIKON 810 Spektrometer von Kontron durchgeführt, das mit einem UVIKON Rekorder 21 und einem UVIKON 25 Printer 48 ausgestattet war.

6.6.1 Messungen in isotropen Lösungsmitteln

Die Messungen der Ionogene bzw. der Tritylsalze wurden in 1 mm Quarzküvetten (Hellma) durchgeführt, die mit Teflonstopfen und ganz wenig Schliffett gasdicht verschlossen werden konnten. Auf diese Weise war es möglich, trotz der großen Extinktionskoeffizienten der Tritylionen noch genügend Transmission zu erhalten. Das ist vor allem deshalb wichtig, weil die Ionen- bzw. Ionenkonzentration auf Grund der Hydrolyseempfindlichkeit nicht beliebig reduziert werden kann. Um die Temperaturabhängigkeit der Absorption im Bereich von 15 - 45° C messen zu können, mußte die vorhandene Thermostatiereinheit ergänzt werden, die nur zum Temperieren von 1 cm Küvetten geeignet war (Abb. 6.6.1, A). In die Zelle wurde ein passender, schwarz lackierter Kupferblock eingepaßt (Abb. 6.6.1, B). Eine Feder in A drückt den Kupferblock B und die Küvette C gegen die thermostatierte Wandung und führt so einen raschen Temperatenausgleich herbei. In die (ebenfalls thermostatierte) Vergleichszelle wurde reines Lösungsmittel gegeben.

Die Lösungen wurden, wie in Abschnitt 6.5. beschrieben, in NMR-Röhrchen unter Argon hergestellt und anschließend mit Hilfe einer Pipette in die in einem mit Argon gefüllten Schlenkrohr stehende Küvette transferiert. Vor der endgültigen Füllung wurde die Küvette mit der Meßlösung gespült, nach der Füllung wie oben beschrieben verschlossen.

6.6.2 Messungen in nematischen Phasen

Die Messungen in nematischer Phase machten es not-

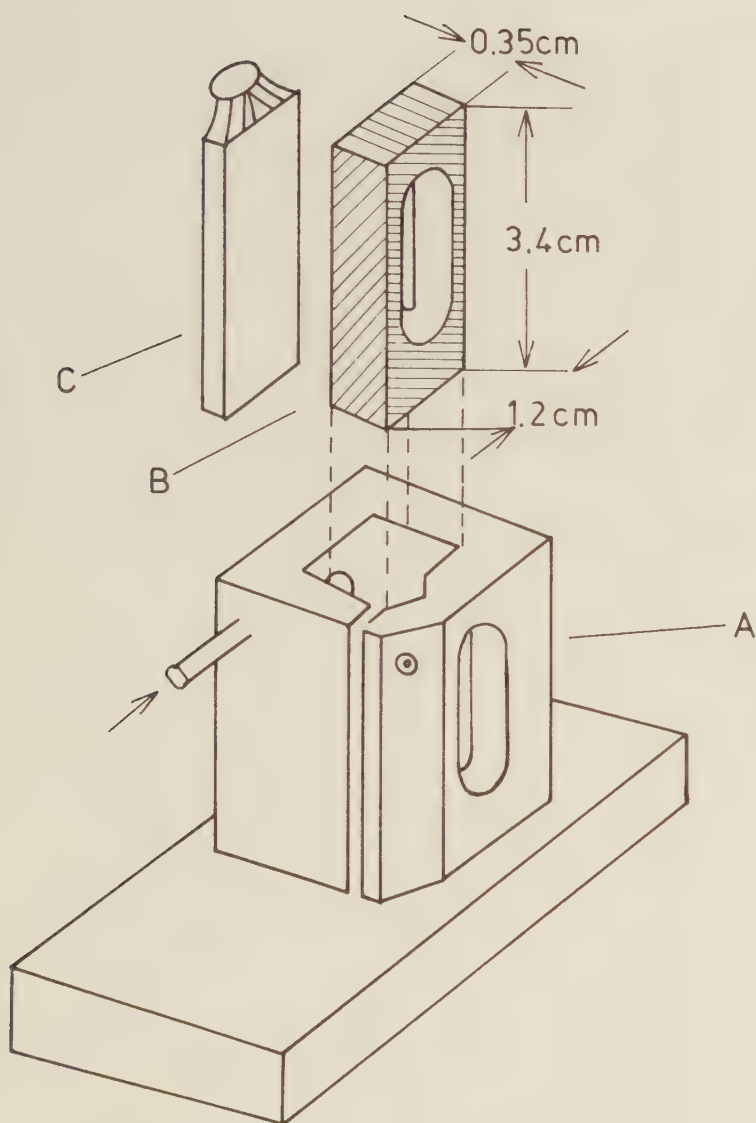


Abb. 6.6.1 : Thermostatereinheit zur Thermostatierung von 1 mm Küvetten; A Einheit für 1 cm Küvetten, B Kupferblock, C 1 mm Küvette

wendig, sehr dünne (0.001 cm Schichtdicke) Küvetten (Hellma) zu verwenden.

Für die Messungen wurde eine spezielle Apparatur konstruiert, die eine Thermostatierung im Bereich von 15 - 50° C gestattet (Abb. 6.6.2).

Sie besteht aus einem aus Hart-PVC gefertigten Gehäuse A, dem Küvettenhalter B, und einem Deckel C. Im Gehäuse und Küvettenhalter befindet sich eine Bohrung D, die es gestattet, ein Thermoelement anzubringen (Therm 3220) und am Ort der Probe direkt die Temperatur zu messen. Die Küvette wird durch einen entsprechend thermostatierten Pressluft- oder Stickstoffstrom auf die gewünschte Temperatur gebracht. Der Anschluß E befindet sich am Gehäuse A. Zu diesem Zweck wird der verwendete Gasstrom durch eine Kupferschlange geleitet, die in einem Thermostatierbad liegt.

Auf diese Weise wird es möglich, temperaturabhängige Absorptionsspektren von in nematischen Phasen gelösten Carbeniumionen zu erhalten.

Die Lösungen wurden durch Einwaage in NMR-Röhrchen hergestellt. Zum Lösen der Ionogene wurde dabei die nematische Phase durch gelindes Erwärmen über den Klärpunkt erhitzt. Die so hergestellten Lösungen wurden mit Hilfe einer Pipette auf die mit konzentrierter Schwefelsäure behandelten, anschließend sorgfältig getrockneten und ausgeheizten Küvetten, die sich in einer Argonbox befanden, überführt und die Küvetten zusammengebaut.

Auf Grund der hohen Viskosität der nematischen Phase gab es keine Dichtigkeitsprobleme.

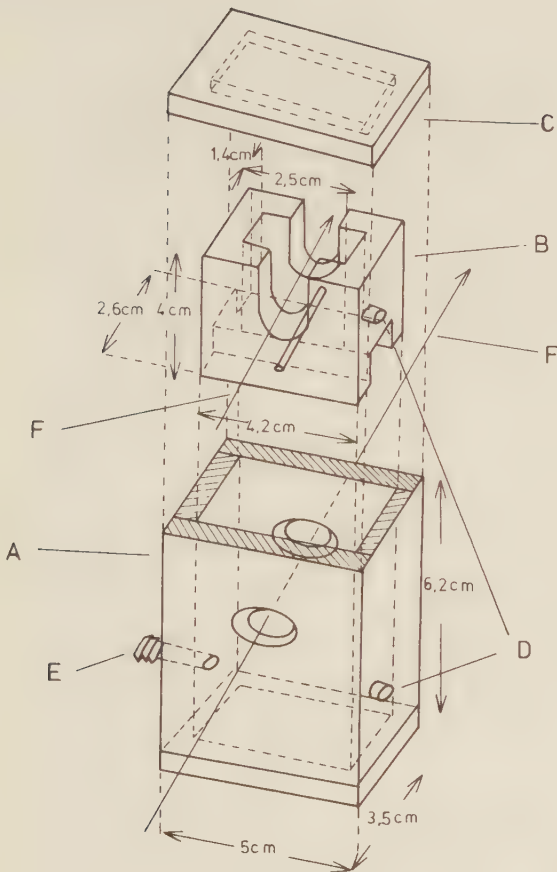


Abb. 6.6.2 : Küvettenhalter zur Thermostatierung von 0.001 cm Küvetten; A Gehäuse, B Küvettenhalter, C Deckel, D Bohrung für Thermoelement, E Luftanschluß, F Strahlengang

6.7. Präparatives

6.7.1 4-Trifluormethyl-,4'-,4''-Dimethoxitriphenylmethanol

Zu 0.8 g (0.03 Mol) Magnesiumspänen in 15 ml absolutem Ether werden unter Inertgas 5 ml (0.04 Mol) 1-Brom-4-(Trifluormethyl)-Benzol (Fluka) in 50 ml absolutem Ether zugetropft und ohne Erhitzen so lange gerührt, bis sich die Magnesiumspäne vollständig umgesetzt haben.

Zu der so zubereiteten Grignardlösung kann das verwendete Keton 4-,4'-Dimethoxybenzophenon wegen seiner schlechten Löslichkeit in Ether nicht direkt zugegeben werden. Aus diesem Grund wird die Carbonylverbindung (8g, 0.03 Mol) über eine kleine Soxhlett-Apparatur durch Extraktion nach und nach (6 Stunden) mit der Grignardverbindung zur Reaktion gebracht. Vorher werden zur Grignardlösung ca. 80 ml absoluter Ether hinzugefügt, um das Reaktionsvolumen zu vergrößern. Nach der Reaktion wird das Reaktionsgemisch wie üblich (107) aufgearbeitet.

Das zurückbleibende rote Öl löst sich in warmen Petroleumbenzin (Siedebereich 60 - 80° C). Beim Abkühlen fallen rote Flocken aus, so daß auf diese Weise ein Großteil des (roten) Nebenprodukts abgetrennt werden kann.

Das erhaltene Öl widersetzt sich allen Kristallisationsversuchen. Dünnschichtchromatographisch (Laufmittel Cyclohexan - Ether 1:4, Kieselgel) ist es weitestgehend einheitlich (Nachweis des Carbinols durch Trifluoressigsäuredämpfe), was auch NMR-spektroskopisch bestätigt wird.

Ausbeute : ca. 55 %

6.7.2 4-Trifluormethyl-,4'-,4''-Dimethoxitriphenylmethyl-
chlorid

Zu 1 g (0.0023 Mol) wie oben dargestelltem 4-Tri-
fluormethyl-,4'-,4''-Dimethoxitriphenylmethanol wer-
den unter Argonschutz in einem Schlenkrohr 4 ml
(0.056 Mol) frisch destilliertes Acetylchlorid zuge-
geben, unter Erwärmen aufgelöst und eine Stunde zum
Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird überschüs-
siges Acetylchlorid und Essigsäure an der Öl- und
Diffusionspumpe abgezogen. Es bleibt die gewünschte
Verbindung NMR-spektroskopisch rein als rosa Pulver
zurück.

Ausbeute : 90 %

Fp : 121° C

6.7.3 4-,4'-,4''-Trimethoxitriphenylmethyltrifluoracetat

In 10 ml getrocknetem (3 Å) Acetonitril werden 0.68 g
(0.0018 Mol) Trimethoxitriphenylchlorid (108) und 3 ml
(0.0054 Mol) Trifluoressigsäureanhydrid gelöst. Das
Anhydrid wird, um eventuell Trifluoressigsäure zu
entfernen, eine halbe Stunde über Phosphorpentoxid
gerührt und anschließend über eine Glasbrücke in
das Reaktionsgefäß, ein Schlenkrohr mit zwei Schen-
keln, einkondensiert. In der Glasbrücke sollte
etwas Glaswolle als Filter angebracht sein, damit
keine P₂O₅-Partikel in das Reaktionsgefäß gelangen kön-
nen. Nach ca. 12-stündigem Rühren wird die rote Reak-
tionslösung auf Chlorid geprüft; verläuft die Prü-
fung positiv, wird erneut Anhydrid zugegeben.
Nach Ablauf der Reaktion wird überschüssiges Tri-

fluoressigsäureanhydrid und Acetonitril unter gelinden Erwärmen auf 40°C entfernt und die zurückbleibende Substanz im Diffusionsvakuum getrocknet. Zum Umkristallisieren wird zu dem meist kristallinen dunkelroten Rohprodukt unter Argon ca. 40 - 50 ml absoluter Ether hinzugefügt und solange erwärmt, bis sich nichts mehr löst. Diese gesättigte Etherlösung wird durch Kippen in den zweiten Schenkel des Schlenkrohres übergeführt. Beim langsamen Abkühlen fallen hellrote, glänzende Kristalle aus, von denen die Mutterlauge wieder zurück ins Reaktionsgefäß dekantiert werden kann. Wiederholt man diese Prozedur, kann so mit einer vergleichbar geringen Menge Ether, in dem sich der Ester nur mäßig gut löst, umkristallisiert werden.

Ausbeute : 60 %

Fp : 65 - 67°C

6.7.4 4-Methoxitriphenylmethyltrifluoracetat

3.5 g (0.011 Mol) 4-Methoxitriphenylmethylchlorid (109) werden in 5 ml getrocknetem Tetrachlorkohlensstoff (4 Å) in einem Schlenkrohr unter Argon gelöst. Dieser Lösung werden 6 g (0.044 Mol) sorgfältig getrocknetes Natriumtrifluoracetat zugegeben. Nach ca. 10 - 12-stündigem Rühren wird die Lösung auf Chlorid geprüft. Findet sich kein Chlorid mehr in der überstehenden klaren Lösung, wird sie an der Ölpumpe eingeengt.

Zum Umkristallisieren wird das orangerote Öl mit ganz wenig (ca. 1 ml) getrocknetem (4 Å) Petrol-ether (Siedebereich $60 - 80^{\circ}\text{C}$) unter Erwärmen auf-

genommen, mit einem Impfkristall versehen und kalt aufbewahrt. Die in relativ großen Klumpen anfallenden Kristalle können in der Mutterlauge mit einem Glasstab unter Argon zerkleinert werden, kleine Kristallsplitter können durch schwaches Erwärmen wieder in Lösung gebracht werden. Auf diese Weise werden für Messungen gut handhabbare, mittelgroße Kristalle erhalten.

Ausbeute : 74 %

Fp : 64 - 66° C

6.7.5 Triphenylmethylperchlorat (35, 36)

In einem Schlenkrohr unter Argonschutz werden 1.1 g (0.0043 Mol) Triphenylmethanol (dreimal aus Benzol umkristallisiert, Merck) in 10 ml Essigsäureanhydrid aufgelöst und in Eis/Wasser auf 0° C herabgekühlt. Anschließend werden sehr vorsichtig 1.5 ml (0.017 Mol) 70 %-ige Perchlorsäure zugegeben. Die Temperatur in der Reaktionslösung sollte dabei nicht wesentlich über 0° C ansteigen. Man läßt die gelbe Reaktionslösung eine halbe Stunde rühren, anschließend werden die gelben Kristalle unter Argon abgefrittet und mit etwas kaltem Essigsäureanhydrid und mit Anhydrid versetztem Methylenchlorid gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Die gelben lichtempfindlichen Kristalle werden im Dunkeln bei -20° C aufbewahrt.

Ausbeute : 85 %

Fp (Zer) : 142 - 143° C

Fp (111) : 143 - 144° C

6.7.6 4-Methoxitriphenylmethylperchlorat

Zu 1.3 g (0.0046 Mol) 4-Methoxitritylcarbinol (109) in 12 ml Essigsäureanhydrid werden wie beim Tritylperchlorat beschrieben 1.5 ml 70 %-ige Perchlorsäure gegeben und analog verarbeitet.

Ausbeute : 68 %

Fp : 187° C

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Stabilisierung von Carbeniumionen durch azide Medien und ihre Wechselwirkungen mit Donatoren und gerichteten Phasen untersucht.

Die Zunahme der Dissoziation von Trityltrifluoracetat bei Säurezugabe wurde über Leitfähigkeitsmessungen erfaßt. Hierzu konnte eine spezielle Kalibrierungsmethode entwickelt werden. Über das vollständig dissoziierte 4-,4'-,4''-Trimethoxytrityltrifluoracetat als Eichsubstanz können Ionenkonzentrationen auf diese Weise unmittelbar bestimmt werden. Die erhöhte Dissoziation in azidem Milieu ist thermodynamisch auf eine Verminderung der endothermen Reaktionsenthalpie zurückzuführen, was auf Anionsolvatation hinweist. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit kinetischen Messungen.

Weiterhin zeigte es sich, daß die in Lösungen von Trifluoressigsäure in Gegenwart des Trifluoracetat-Ions erhaltenen anomal hohen Grenzleitfähigkeiten über einen Ionensprungmechanismus erklärt werden können.

Diese Messungen konnten durchgeführt werden, weil es gelang, mit relativ einfachen Mitteln eine spezielle Leitfähigkeitsapparatur zu konstruieren. In einer geschlossenen Apparatur konnten die Lösungen mit Hilfe von Molekularsieben wasserfrei hergestellt und verdünnt werden. So war es möglich, die Trityltrifluoracetat und -perchlorat bei einem Wasseraus-schluß $< 5 \cdot 10^{-3}$ M zu vermessen.

Wechselwirkungen zwischen Carbeniumionen und dem starken Donator DMF wurden in Acetonitril, DMF und Methylenchlorid unter Anwendung von optischer und

NMR-Spektroskopie sowie Leitfähigkeitsmessungen untersucht.

Die Bildung des vierbindigen Carbokations aus dem Tritylion ist in allen untersuchten Lösungsmitteln ein exothermer Vorgang, mit dem eine ebenfalls negative Reaktionsentropie einhergeht. Lösungen des Triphenylmethylkations in Gegenwart von DMF zeigen gemäß NMR-spektroskopischer Titrationskurven zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den Kationen, die auf die Bildung einer zweifach geladenen Spezies hindeuten.

Die kinetische Analyse der ^1H -NMR-Spektren in Methylenchlorid ergibt außerordentlich hohe Geschwindigkeitskonstanten. Die Bildungsgeschwindigkeitskonstanten zum Trityl-DMF-Addukt liegen nur um etwas mehr als eine Zehnerpotenz unter denen für diffusionskontrollierte Reaktionen. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit pulsradiolytischen Studien an tertiären Aminen als Donator.

Die Verknüpfung der DNMR-Ergebnisse mit Relaxationsuntersuchungen liefert das Ergebnis, daß Tritylionen in DMF praktisch ohne Barriere mit den Trifluoracetaten zum Ionogen rekombinieren. In derartigen Lösungsmittelsystemen liegt CF_3COO^- als praktisch nacktes Anion vor.

Die Wechselwirkungen zwischen der nematischen Phase und dem 4-Methoxitriphenylcarbeniumion, die mittels NMR- und optischer Spektroskopie untersucht wurden, deuten darauf hin, daß kinetische Austauschprozesse im Vergleich zur isotropen Phase verlangsamt werden. Zudem kann aus den Absorptionsmessungen in der nematischen Phase auf eine Stabilisierung des planaren Carbeniumions geschlossen werden.

8. Literaturverzeichnis

- (1) J. F. Norris und W. W. Sanders, J. Amer. Chem. Soc. 25, 54 (1901).
- (2) F. Kehrman und F. Wentzel, Ber. 34, 3815 (1901)
- (3) M. Gomberg, J. Amer. Chem. Soc. 25, 328 (1901).
- (4) P. Walden, Ber. 35, 2018 (1902).
- (5) A. Hantzsch, Ber. 55, 953 (1922).
- (6) G. A. Olah, Carbokationen und elektrophile Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- (7) H.-H. Freedman in Carbonium Ions (G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Bd. IV, Wiley Interscience, New York 1973.
- (8) W. N. White und C. A. Stout, J. Org. Chem. 27, 2915 (1962)
- (9) N. C. Deno, J. Jaruzelski und A. Schriesheim, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3044 (1955).
- (10) N. C. Deno und W. L. Evans, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5804 (1957).
- (11) E. M. Arnett und R. D. Bushick, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1564 (1964).
- (12) R. Breslow, S. Garret, L. Kaplan und D. LaFol-

- lette, J. Amer. Chem Soc. 90, 4051 (1968).
- (13) I. I. Schuster, A. K. Colter und R. J. Kurland,
J. Amer. Chem Soc. 90, 4679 (1968).
- (14) R. Filler, Chen-Schen Wang, M. A. McKinney und
F. N. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1026 (1967).
- (15) N. N. Lichtnin, Progr. Phys. Org. Chem. 1,
75 (1963).
- (16) M. Feigel und H. Kessler, Chem. Ber. 111, 1659
(1978).
- (17) A. G. Evans, I. H. McEwan, A. Price und H. J.
Thomas, J. Chem. Soc. 1955, 3098.
- (18) G. Briegleb, W. Rüttiger und W. Jung, Angew-
Chem. 75, 671 (1963).
- (19) W. B. Smith und P. S. Rao, J- Org. Chem. 26,
254 (1961).
- (20) V. M. DePalma, Ying Wang und L. M. Dorfman,
J. Amer. Chem Soc. 100, 5416 (1978).
- (21) J. H. Fendler und E. J. Fendler, Catalysis in
Micellar and Macromolecular Systems, Academic
Press, New York 1975.
- (22) E. F. J. Duynslee, E. Grunwald, J. Amer. Chem.
Soc. 81, 4540 (1959).
- (23) E. F. J. Duynslee und E. Grunwald, J. Amer. Chem.

Soc. 81, 4542 (1959).

- (24) C. A. Bunton und S. K. Huang, J. Org. Chem. 37, 1790 (1972).
- (25) C. A. Bunton und L. Robinson, J. Phys. Chem. 73, 4237 (1969).
- (26) G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- (27) F. Kohlrausch, Z. Elektrochem. 13, 333 (1907).
- (28) P. Walden und H. Ulrich, Z. phys. Chem. 114, 297 (1925).
- (29) A. Unmack, P. M. Murray-Rust und H. Hartley, Proc. Roy. Soc. A/32, 427 (1931).
- (30) P. Walden und G. Busch, Z. phys. Chem. 140, 118 (1929).
- (31) R. Schinitz, Z. Electrochem. 36, 861 (1930).
- (32) H. Falkenhagen, Theorie der Elektrolyte, S. Hirzel-Verlag, Stuttgart 1971.
- (33) H. Blumenstock, F. L. Dickert, H. Fackler und A. Hammerschmidt, Z. phys. Chem. Neue Folge im Druck.
- (34) H. Blumenstock, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1981.

- (35) K. A. Hoffmann und H. Kirmreuther, Ber. 42, 4856 (1909).
- (36) H. J. Dauben Jr., L. R. Honnen und K. M. Harmon, J. Org. Chem. 25, 1442 (1960).
- (37) A. H. Gomes de Mesquita, C. H. MacGillarry und K. Eriks, Acta Crystallogr. 18, 437 (1965).
- (38) V. Gutmann, Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions, Springer Verlag 1968.
- (39) E. A. Moelwyn-Hughes, Physikalische Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1970.
- (40) Handbook of Chemistry and Physics, 59th Edition, CRC Press, West Palm Beach 1978.
- (41) L. R. Dawson und W. W. Wharton, J. Electrochem. Soc. 107, 700, (1960).
- (42) R. Anderson und B. Klewe, Acta Chem. Scand. 19, 791 (1965).
- (43) H. M. McConnel, J. Chem. Phys. 28, 430 (1958).
- (44) F. Bloch, Phys. Rev. 70, 460 (1946).
- (45) R. A. Sack, Mol. Phys. 1, 163 (1963).
- (46) C. S. Johnson, Chem. Educ. 50, 477 (1973).
- (47) D. J. Steinberg, Computational Matrix Algebra, McGraw-Hill, New York 1974.

- (48) J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein,
High Resolution NMR, McGraw-Hill, New York 1959.
- (49) A. Bentley, A. G. Evans und J. Halpern, Trans.
Faraday Soc. 47, 711 (1951).
- (50) V. Gold und B. W. V. Hawes, J. Chem. Soc. 1951,
2102.
- (51) S. J. Bass, V. I. Nathan, R. M. Megham und R. H.
Cole, J. Phys. Chem. 68, 1509 (1964).
- (52) M. Rabinovitz und A. Pines, J. Amer. Chem. Soc.
91, 1585 (1969).
- (53) T. Drakenberg, K.-I. Dahlquist und S. Forsen,
J. Phys. Chem. 76, 2178 (1972).
- (54) R. Huisgen und H. Brade, Chem. Ber. 90, 1432
(1957).
- (55) R. Huisgen, H. Brade, H. Walz und I. Glogger,
Chem. Ber. 90, 1437 (1957).
- (56) G. Fraenkel und C. Niemann, Proc. natl. Acad. Sci.
USA, 44, 688 (1958).
- (57) S. Nakamura und S. Meiboom, J. Amer. Chem. Soc.
89, 1765 (1967).
- (58) H. Fackler, Dissertation, Universität Erlangen-
Nürnberg 1984.
- (59) F. L. Dickert und W. Gumbrecht, Zeit. f. Natur-
forsch. (im Druck).

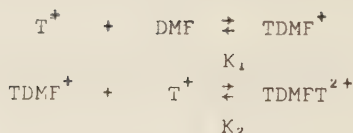
- (60) S. Hellmann, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1981.
- (61) F. Reinitzer, Monatshefte 9, 421 (1888).
- (62) F. Reinitzer, Ann. Physik 27, 213 (1908).
- (63) O. Lehmann, Ber. 41, 3774 (1908).
- (64) G. Friedel, Ann. Physique 18, 273 (1922).
- (65) G. Meier, E. Sackmann und J. G. Grabmeier, Applications of Liquid Crystals, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1975.
- (66) A. Saupe, Angew. Chemie 80, 99 (1968).
- (67) H. de Vries, Acta crystallogr. 4, 219 (1951).
- (68) D. Vorländer, Naturwissenschaften 21, 781 (1934).
- (69) P. G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford 1974.
- (70) H. Kelker und R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- (71) A. Saupe und W. Maier, Z. Naturforsch. 16a, 816 (1961).
- (72) A. Saupe und G. Englert, Phys. Rev. Letters 11, 462 (1963).
- (73) G. Englert und A. Saupe, Z. Naturforsch. 19a, 172 (1964).

- (74) P. Diehl und C. L. Khetrpal in NMR - Basic Principles and Progress, Bd. 1, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1969.
- (75) A. Saupe, Z. Naturforsch. 19a, 161 (1964).
- (76) H. Guenther, NMR-Spektroskopie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1973.
- (77) A. Hammerschmidt, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1981.
- (78) A. Saupe, Z. Naturforsch. 15a, 815 (1960).
- (79) R. A. Robinson und R. H. Stokes, Electrolyte Solutions, Butterworth, London, 1959.
- (80) M. Eigen und L. De Maeyer, Z. Electrochem. 59, 986 (1955).
- (81) V. Gutmann, Electrochim. Acta 21, 661 (1976).
- (82) M. Feigel und H. Kessler, Chem. Ber. 112, 3715 (1979).
- (83) M. Feigel, Dissertation, Universität Frankfurt 1978.
- (84) C. Reichhardt, Solvent Effects in Organic Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- (85) C. D. Ritchie, Acc. Chem. Res. 5, 348 (1972).
- (86) H. Schneider, Electrochim. Acta 21, 711 (1976).

- (87) F. L. Dickert und H. Fackler, Angew. Chem. 94, 303 (1982).
- (88) U. Mayer und V. Gutmann, Monatshefte f. Chem. 102, 148 (1971).
- (89) L. M. Dorfman und V. M. DePalma, Pure Appl. Chem. 51, 123 (1979).
- (90) H. Hoffmann, Pure Appl. Chem. 41, 327 (1975).
- (91) H. Strehlow und W. Knoche, Fundamentals of Chemical Relaxation, Verlag Chemie, Weinheim 1977.
- (92) R. M. Fuoss, J. Amer. Chem Soc. 80, 5059 (1958).
- (93) J. Burgess, Metal Ions in Solution, Ellis Horwood Limited, Chicester 1978.
- (94) T. Svedberg, Kolloid. Z. 18, 54 (1916).
- (95) O. Grubner, P. Jírn und M. Ralék, Molekularsiebe, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968.
- (96) J. F. Coetzee, Recommended Methods for Purification of Solvents, Pergamon Press, Frankfurt 1982.
- (97) D. A. Owensby, A. J. Parker und J. W. Diggle, J. Amer. Chem. Soc. 96, 2682 (1974).
- (98) S. B. Brummer, J. Chem. Phys. 42, 1636 (1965).

- (99) J. E. Ellis und E. A. Flom, J. Organometal. Chem. 59, 263 (1975).
- (100) J. Barthel, Angew. Chem. 80, 253 (1968).
- (101) A. Jones und D. M. Bollinger, J. Am. Chem Soc. 57, 280 (1935).
- (102) T. Shedlovsky und L. Shedlovsky, in Physical Methods of Chemistry, Part IIa, Electrochemical Methods, Hrsg. A. Weissberg und B. R. Rossiter, Wiley Interscience, New York, 1971.
- (103) T. Shedlovsky, J. Amer. Chem. Soc. 54, 1411 (1932).
- (104) G. Jones und R. C. Josephs, J. Amer. Chem Soc. 50, 1049 (1928).
- (105) F. L. Dickert, S. Hellmann und C. A. Schiller, Anal. Chem. 53, 556 (1981).
- (106) H. Blumenstock, F. Dickert und A. Reichenbacher, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 113, 199 (1979).
- (107) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976.
- (108) T. R. Fabens und J. J. C. Martin, J. Org. Chem. 44, 314 (1979).
- (109) C. S. Marvel, J. Whitson und H. W. Johnston, J. Amer. Chem. Soc. 66, 415, (1944).

Anhang



Mit den Einwaagekonzentrationen an Tritylperchlorat c_T und DMF c_D und den aktuellen Konzentrationen $x = TDMF^+$ und $y = TDMFT^{2+}$ ergibt sich

$$K_1 = \frac{x}{(c_T - x - 2y)(c_D - x - y)}$$

$$K_2 = \frac{y}{x(c_T - x - 2y)}$$

Damit ergibt sich für y_1 (y von K_1) und y_2 (y von K_2):

$$y_1 = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{x}{K_1} - c_T c_D + x c_D + x c_T - x^2 \right) + \frac{1}{16} (3x - c_T - 2c_D)^2} - \frac{1}{4} (3x - c_T - c_D)$$

$$y_2 = \frac{x c_T - x^2}{\frac{1}{K_1} + 2x}$$

Die Gleichungen für y_1 und y_2 wurden nach einem "trial and error"-Verfahren gelöst, wobei x innerhalb vorgegebener Grenzen solange variiert wurde, bis y_1 und y_2 innerhalb vorgegebener Grenzen gleich wurden. Dann läßt sich für die ausgemittelte Verschiebung schreiben:

$$\Delta = \frac{x}{c_D} \Delta(TDMF^+) + \frac{y}{c_D} \Delta(TDMFT^{2+}) + \frac{c_D - x - y}{c_D} \Delta(DMF)$$

Delta als f(c/DMF), T(DMF)

```

10 rem *** delta als f4t(dmf)! ***
20 rem *** 12.10.1983 ***
30 dimc(50),cc(50),xt(50),yt(50),h(40)
40 rem *** eingabe ***
50 print"§":print:print"eingabe":print"§"
60 printspc(30)"korrektur : k":print
70 printspc(30)"fertig      : 'space'"
80 n=n+1:ifn<49thenprint:print"zu viele punkte":fori=0to2000:next:goto220
90 print:print"§"tab(16)yt(n):print"§"tab(5):input"delta +hz!":yt(n)
100 ifyt(n)=0then90
110 print"§"tab(35)cc(n):print"§"tab(30):input"konz":cc(n)
120 ifcc(n)=0then110
130 ifcc(n)>kthenk=cc(n):s=n
140 xt(n)=xt(n):c(n)=cc(n)
150 ifxt(n)>0thenx=xt(n):s=n
160 ifn<1thenx=xt(n):goto180
170 ifxt(n)<0thenx=xt(n):uten:print"v=";v
180 geta$:ifa$=""then180
190 ifa$=" "then220
200 ifa$="k"then90
210 goto80
220 print"§":printspc(30)"bildschirm loeschen: n"
230 printspc(30)"parametereingabe : p"
240 printspc(30)"variable parameter : v"
250 printspc(30)"ganz neu anfangen : g"
260 printspc(30)"weit. punkte eing. : w":print
270 x=1:plotnew:gosub390
280 geta$
290 ifa$="p"then560
300 ifa$="v"then630
310 ifa$="n"thenplotnew:goto280
320 ifa$="g"thenplotnew:run30
330 ifa$="w"thenplotnew:goto80
340 goto280
350 gosub520:goto280
360 geta$:ifa$=""then360
370 return
380 rem *** bildschirmgraphik ***
390 x=1
400 m=int(xt(t)*x):ifm=0thenx=x*10:goto400
410 plot"sk",40,8:plot"va",600,0:plot"sk",40,8:plot"va",0,400
420 a$="+":b$="-":c$=" hz ":q=590/c(s):m=m+1-v:p=360/m*x*y:d=p/x
430 plot"sk",0,0:plot"sy",0,1
440 fori=1tom:if$=str$(i/x+v):plot"da",0,i*d,i$:next
450 plot"sk",36,0:plot"sy",0,2:plot"da",40,360,c$
460 ifm<1then480
470 ifm>3then490
480 fori=1to9:plot"da",0,i*d/10,k$:next
490 fori=1tom:plot"da",0,i*d,b$:next

```

```

500 for i=1 to n:plot"da", (c(i)*q), ((xt(i)-u)*p), a#:next
510 return
520 plot"gl", 1,40,8
530 for i=0 to 39:c=c/n)/40
540 plot"va", (c*i*q), (h(i)-u)*p:next
550 return
560 print:print"parametereingabe":plotnew:print
570 print"verschiebung der freien spezie +hz1"
580 print"␣"tab(54):dd:print"␣"tab(48):input"delta":dd
590 if dd=0 then 580
600 print"einwaagekonzentration c t +mol/l"
610 print"␣"tab(54):ct:print"␣"tab(48):input"c t ":ct
620 if ct=0 then 610
630 print:print"veraenderliche parameter":print
640 print"verschiebung der gebundenen spezie +hz1"
650 print"␣"tab(54):dg:print"␣"tab(48):input"delta":dg
660 if dg=0 then 650
670 print"gleichgewichtskonstante"
680 print"␣"tab(54):gk:print"␣"tab(48):input"K ":gk
690 if gk=0 then 680
700 *** rechenprogramm ***
710 for i=1 to 39:c0=i*c(n)/40
720 c=-sqrt(-c0*ct+.25*(ct+c0+1/gk)^2)+.5*(ct+c0+1/gk)
730 h(i)=c/c0*dg+(c0-c)/c0*dd:next
740 h0=-.5*(-ct/2+1/(2*gk))/sqrt(.25*ct^2+1/(4*gk^2)+ct/(2*gk))+.5)
750 h10=h0*(dg-dd)+dd
760 print"␣":gosub390:gosub520
770 geta$:ifa$=" " then 220
780 if a$="v" then 530
790 goto 370

```

Delta als $f(c/DMF)$, T2(DMF)

```

10 rem *** delta als f(t(dmf)) und f(t(dmf))t! ***
20 rem *** 19.10.1983 ***
30 dimc(50),cc(50),xt(50),yt(50),h(40)
40 rem *** eingabe ***
50 print"§":print:print"eingabe":print"§§"
60 printspc(30)"konnektur : k":print
70 printspc(30)"fertig      : "space"
80 n:=1:ifn<49thenprint:print"zu viele punkte":fori=0to2000:next:goto220
90 print:print"§"tab(15)nt(n):print"§"tab(5):input"delta hhz!":yt(n)
100 ifyt(n)=0then90
110 print"§"tab(35)cc(n):print"§"tab(30):input"konz":cc(n)
120 ifcc(n)=0then110
130 ifcc(n)<k thencc(n):=k
140 xt(n):=xt(n):cc(n):=cc(n)
150 ifxt(n)>utenuxt(n):=n
160 ifn=1thenxt(n):=n:goto130
170 ifxt(n)<0thenxt(n):=n:print"v=":v
180 geta$:ifa$=""then180
190 ifa$=" "then220
200 ifa$="k"then90
210 goto30
220 print"§":printspc(30)"bildschirm löschen: n"
230 printspc(30)"parametereingabe      : p"
240 printspc(30)"variable parameter : v"
250 printspc(30)"ganz neu anfangen  : g"
260 printspc(30)"weit. punkte eing. : w":print
270 y=1:plotnew:gosub390
280 geta$
290 ifa$="p"then570
300 ifa$="v"then540
310 ifa$="n"thenplotnew:goto280
320 ifa$="g"thenplotnew:run30
330 ifa$="w"thenplotnew:goto80
340 goto280
350 gosub520:goto280
360 geta$:ifa$=""then360
370 return
380 rem *** bildschirmgraphik ***
390 x=1
400 m=int(xt(t)*x):ifm=0thenx:=*10:goto480
410 plot"sk",40,0:plot"va",600,0:plot"sk",40,0:plot"va",0,400
420 a$="+":b$="":c$=" hz " :q=590/c(z1):n:=n+1:v:=p+q/m*:v:=p/v
430 plot"sk",0,0:plot"sy",0,1
440 fori=1tom:i$=str$(i)+v:plot"da",0,1*d,i$:next
450 plot"sk",36,0:plot"sy",0,2:plot"da",40,380,c$
460 ifv<1then480
470 ifm>3then490
480 fori=1to9:plot"da",0,1*d/10,b$:next
490 fori=1tom:plot"da",0,1*d,b$:next

```

```

500 for i=1 to n:plot "a", (c*(1+*q)/(h*(i)-u)*p):a$:next
510 return
520 plot "zk", 140:8
530 for i=0 to 39:scd(n)/40
540 plot "a", (c*(1+*q)/(h*(i)-u)*p):next
550 return
560 rem *** parametereingabe ***
570 print:print"parametereingabe":plotnew:print
580 print"verschiebung der freien spezie 1 +hz1"
590 print"q"tab(54)dd:print"q"tab(43):input"delta":dd
600 if dd=0 then 590
610 print"einwasagekonzentration c t +mol/l "
620 print"q"tab(54)ct:print"q"tab(43):input" c t ":ct
630 if ct=0 then 620
640 print:print"veraenderliche parameter":print
650 print"verschiebung der gebundenen spezie 1 +hz1 "
660 print"q"tab(54)d1:print"q"tab(43):input"delta":d1
670 if d1=0 then 660
680 print"gleichgewichtskonstante k1 "
690 print"q"tab(54)k1:print"q"tab(43):input" k ":k1
700 if k1=0 then 690
710 print"verschiebung der gebundenen spezie 2 +hz1 "
720 print"q"tab(54)d2:print"q"tab(43):input"delta":d2
730 if d2=0 then 720
740 print"gleichgewichtskonstante k2 "
750 print"q"tab(54)k2:print"q"tab(43):input" k 2 ":k2
760 if k2=0 then 750
770 rem *** rechnenprogramm ***
780 for i=1 to 39:c0=i*c0/40:gosub 850
790 h*(i)=(c0*d1+g1/c0*d2+c0-x-v1)/c0*dd:print"delta",h*(i):next
800 n*(i)=h*(i)
810 print"q":gosub 390:gosub 520
820 geta$:i+a$=" "then 220
830 i+a$="v"then 640
840 goto 820
850 rem *** iterationsroutine ***
860 cd=c0
870 g1=10*x-10:g2=1:scd0/10
880 for i=g1 to x2 steps:j=j+1
890 x1=-s*(x1.5+(-x1-ct+cd+(-ct+*cd+*(x2)+1/10*(3*x-ct-2*cd*(x2)
900 x1=x1-.25*(x-ct-2*cd+3*x)
910 x2=x+*cd+*(x2)/1.1/2+2*x)
920 if y1/100 or y2/10 then goto 1020
930 if k1=2/(v1-1)+1/10*x-2 then goto 1030
940 x=y1/2:if j=1 then 960
950 if x=1 then 940
960 if x=0 then 940:if k1=0 then 980
970 gosub 1010
980 if x=1 then 940
990 x=y1
1000 g1=x-s:g2=x+s:s=s+.5:xy=g2+1:return
1010 g1=x-s:g2=x+s:s=s+.25:xy=g2+1:goto 990
1020 return

```

LEBENS LAUF

=====

Geb. 09.05.1954	in Speichersdorf, Ldkr. Bayreuth, Bayern
1960 - 1965	Besuch der Volksschule Kirchenlaibach, Ldkr. Bayreuth
1965 - 1973	Besuch des Graf-Münster-Gymnasiums Bayreuth, neusprachlicher Zweig
1974 - 1975	15-monatiger Grundwehrdienst
1975	Beginn des Studium im Fach Chemie (Dipl.) an der Freien Universität Berlin
1978	Vordiplomprüfung in Chemie, Wechsel an die Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Oktober 1981	Hauptdiplom im Fach Chemie
Januar 1982	Beginn der Promotion bei Prof. Dr. F. L. Dickert

COPY-SHOP

Pfarrstraße 9
8520 Erlangen Tel. 28525